FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

138. BAND

ERSTES HEFT

MIT 23 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 138 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Diemair, W., und **G. Manderscheid-Schwindling,** Erfahrungen mit der Vitamin D-Bestimmung auf chemischem Wege. III. Mitteilung. Mit 2 Textabbildungen 1

Kohler, M., Die Bestimmung von Kalium und Ammonium mit Tetraphenylbornatrium [$(Ph)_4BNa$] in mineralsaurer Lösung und die Bestimmung beider Ionen in einem Arbeitsgang. Mit 3 Textabbildungen 9

Eipeltauer, E., und **G. Jangg,** Borbestimmungen in Aluminium-Borlegierungen. Mit 9 Textabbildungen 18

Stumpf, K. E., Zur Bestimmung des Aluminiums als Oxychinolat (Beitrag zur „Fällung aus homogener Lösung"). Mit 2 Textabbildungen 30

Fernlund, U., S. Zechner und **Th. Andersson,** Bestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat in schwedischen Eisenerzen 41

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

138. BAND

MIT 80 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1953

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 138. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Abel, E., Über die Luftbeständigkeit des Oxalat-Ions 257

Asmus, E., und **H. Garschagen,** Über die Verwendung der Barbitursäure für die photometrische Bestimmung von Chlor im Wasser. Mit 4 Textabbildungen 404

Asmus, E., und **H. Garschagen,** Über die Verwendung der Barbitursäure für die photometrische Bestimmung von Cyanid und Rhodanid. Mit 5 Textabbildungen 414

Blasius, E., und **U. Wachtel,** Versuch des Nachweises eines polaren Jodpyridinkomplexes mittels Ionenaustauscher 106

Bock, R., und **K.-G. Hackstein,** Die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Indium 337

Bock, R., und **K.-G. Hackstein,** Die elektrolytische Abscheidung von Elementen an Quecksilberkathoden. Mit 2 Textabbildungen 339

Bock, R., H. Kusche und **E. Bock,** Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung. 8. Mitteilung: Die Verteilung von Metallbromiden zwischen wäßrigen HBr-Lösungen und Diäthyläther. Mit 6 Textabbildungen 167

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Über Piperazinbestimmung. VII. Mitteilung 186

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Papierchromatographische Trennung des Piperazins vom Hexamethylentetramin 187

Dewald, W., H. Schmidt und **K.-H. Neeb,** Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. V. Prüfung von technischem $Na_5P_3O_{10}$ durch Bestimmung des Lösevermögens für Calciumoleat. Mit 8 Textabbildungen 91

Diemair, W., und **G. Manderscheid-Schwindling,** Erfahrungen mit der Vitamin D-Bestimmung auf chemischem Wege. III. Mitteilung. Mit 2 Textabbildungen 1

Diemair, W., und **G. Schwindling-Manderscheid,** Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Citronensäure der Milch. Mit 1 Textabbildung . . . 179

Eipeltauer, E., und **G. Jangg,** Borbestimmungen in Aluminium-Borlegierungen. Mit 9 Textabbildungen 18

Ender, G., Beitrag zur analytischen Bestimmung von Trimetaphosphat neben anderen Phosphaten 401

Fehér, F., und **H. J. Berthold,** Beiträge zur Chemie des Schwefels. XIII. Die titrimetrische Bestimmung reiner Alkalipolysulfide 245

Fernlund, U., S. Zechner und **Th. Andersson,** Bestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat in schwedischen Eisenerzen 41

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. II. Die Bestimmung der freien Säure in Metall-Orthophosphatlösungen. Mit 1 Textabbildung 81

Flaschka, H., Die spezifische Titration von Zink und Cadmium mit Komplexon neben einigen anderen Metall-Ionen 332

Seite

Flaschka, H., A. M. Amin und **A. Holasek,** Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium nach Fällung als Kaliumtetraphenylborat 241

Flaschka, H., A. Holasek und **A. M. Amin,** Die acidimetrische Mikrobestimmung des Kaliums nach Fällung mit Tetraphenyloborat-Ion 161

Freytag, H., Vergleich einiger Nachweise von Mercaptoverbindungen . . . 259

Körner, K. F., Der „Titrierfehler" 111

Kohler, M., Die Bestimmung von Kalium und Ammonium mit Tetraphenylbornatrium $[(Ph)_4BNa]$ in mineralsaurer Lösung und die Bestimmung beider Ionen in einem Arbeitsgang. Mit 3 Textabbildungen 9

Lydersen, D., und **O. Gjems,** Titration von Eisen(III)-salz mit Versenat . . 249

Salgó, É., Eine neue Farbreaktion des Adrenalins 101

Scheffer, F., und **H. Pajenkamp,** Über die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat. Bemerkungen zu einer gleichlautenden Veröffentlichung von S. Gericke und B. Kurmies. — Erwiderung von S. Gericke und B. Kurmies. 266

Stumpf, K. E., Zur Bestimmung des Aluminiums als Oxychinolat (Beitrag zur „Fällung aus homogener Lösung"). Mit 2 Textabbildungen 30

Wegner, E., Beitrag zur Methodik des papierchromatographischen Identifizierung des Rutins und seines Nachweises in Tabakauszügen. Mit 3 Textabbildungen 423

Zahn, H., und **A. Räuchle,** Über einen papierchromatographischen Nachweis von Methylol-Verbindungen. Mit 1 Textabbildung 357

Zimmermann, G., Zur Kenntnis und Kritik der R_f-Werte in der Papierchromatographie 321

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (M. Pflücke und A. Hawelek; E. Rüst und A. Ebert; P. Nylén und N. Wigren; G. Milazzo; A. Stieger) 45

Spektralanalyse (G. Gorbach und E. Pohl; B. F. Scribner und Ch. H. Corlis; L. W. Gamble; J.-P. Puenzieux; S. Wilska; C. H. R. Gentry und L. P. Mitchell; J. C. Delaney und L. E. Owen; L. E. Owen und J. Y. Ellenburg; A. H. C. P. Gillieson und R. A. Newcombe; F. T. Birks; G. V. Alexander und R. E. Nusbaum) 46

Chromatographie (L. Chapon; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. R. Marshall). Mit 2 Textabbildungen 53

Titrationen in nicht wäßrigen Lösungen (C. W. Pifer und E. G. Wollish; C. W. Pifer und E. G. Wollish; C. W. Pifer und E. G. Wollish; P. C. Markunas und J. A. Riddick; J. S. Fritz; R. T. Keen und J. S. Fritz; J. A. Riddick, J. S. Fritz, M. M. Davis, E. F. Hillenbrand und P. C. Markunas) 55

Fluorimetrische Bestimmungen (H. Braunsberg und S. B. Osborn) 114

Apparatur zur Ausführung von Mikrotitrationen bei Anwendung von Fluorescenzindicatoren (L. Deibner) 114

Verbessertes photoelektrisches Fluorometer (W. C. Alford und J. H. Daniel) 114

Präzisionscolorimetrie (C. F. Hiskey und D. Firestone) 115

Spektrophotometer für die colorimetrische Analyse (M. Jean) 115

Capillar-Colorimeter (G. Gorbach). Mit 2 Textabbildungen 115

Filterkombinationen zur Isolierung der Linien der Quecksilberdampflampe (J. W. Nicholas und F. F. Pollak) 116

Seite

Quantitative Analyse von Kristallpulvern mittels Röntgenstrahlen (W. Hughes und H. Smith; J. C. M. Brentano; J. Bleeksma, G. Kloos und H. J. di Giovanni) 116
Dead-stop-Verfahren (H. L. Kies) 117
Berechnung des p_H-Wertes (D. D. de Ford) 117
Genauigkeit mikroanalytischer Methoden (W. Kirsten) 117
Tolylanthranilsäure als Redoxindicator (M. Lederer und F. L. Ward) . . . 117
Trioxalatkomplexe als Reagenzien für den mikroskopischen Nachweis von Kationen (J. C. Ryan, L. K. Yanowski und M. Cefola) 118
Quecksilber(I)-nitrat als reduktometrisches Reagens (R. Belcher und T. S. West; F. Burriel-Marti, F. Lucena-Conde und S. Martin-Arenas) . . 118
Neue Amide der Thioglykolsäure und ihre analytische Verwendung (F. Buscarons und F. Capitán) 119
Gossypol als Reagens (A. Vioque-Pizarro) 119
Jod-Azid-Reaktion (W. Awe und E. Naujocks) 120
Qualitative und halbquantitative Analyse der Erdalkali- und Alkaligruppe der Metalle (Ch. C. Miller und R. J. Magee) 121
Entfernung der Phosphorsäure im Analysengang (A. J. Nutten und W. J. Stephen; A. J. Nutten und W. J. Stephen) 122
Potentiometrische Bestimmung von Oxydationsmitteln in Anwesenheit von Kupfer (J. Bernal Nievas und L. Serrano Berges) 123
Mikroanalyse von hygroskopischen Flüssigkeiten (H. Goldberger und M. Pöhm). Mit 1 Textabbildung 123
Verbesserung des Gasanalysenganges (J. H. Förch) 123
Galvanische Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasen (P. Hersch) . . . 124
Trocknungsmethoden durch Anwendung infraroter Strahlen (F. Bermejo-Martinez) 124
Anwendbarkeit einer Probierwaage für mikrochemische Analysen (W. H. Bromund und A. A. Benedetti-Pichler) 124
Wirksamkeit der Exsiccatoren (J. H. Bower; R. Belcher und R. A. Mott; J. King; G. F. Smith, D. N. Bernhart und V. R. Wiederkehr) 125
Porzellangeräte für die mikrochemische Gewichtsanalyse (C. Whalley und G. H. Wyatt) 125
Pyknometrische Dichtebestimmung (H. Schreiner) 126
Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel (W. A. Schroeder, Ph. E. Wilcox, K. N. Trueblood und A. O. Dekker) 188
Ionenaustausch (A. Drèze und A. de Boeck; G. Brunisholz; G. Gabrielson und O. Samuelson; H. B. Rasmussen, D. Fuchs und L. Lundberg; E. Graf und H. Bertholdt; F. T. Fitch und D. S. Russell; J. R. Bailey und W. T. Read) 189
Thermowaage (F. Burriel-Marti und C. Barci-Goyanes) 192
Massenspektrometrie (E. R. Honig; L. Friedman und A. P. Irsa; R. W. Thomas; J. Graff und D. Rittenberg) 269
Titrationen mit Äthylendiamintetraacetatlösung (A. M. Mattocks und H. R. Hernandez; G. B. Griffenhagen, J. L. Pfisterer und S. K. Sloth; E. S. Buckley jr., J. G. Gibson und T. R. Bortolotti; A. H. Holtz; H. Flaschka und A. Holasek; H. Flaschka; P. J. Hol und G. C. H. Leendertse . . . 270
Spektralanalyse (A. C. S. van Heel; A. S. C. van Heel; Y. M. F. Muller und D. L. Vogel; R. O. Scott und A. M. Fraser; R. St. J. Emery; H. Bückert; G. Oplinger; W. D. Treadwell, E. Amrein und A. E. R. Bodener; B. Zak, J. D. Chase, G. B. Myers und A. J. Boyle; T. Török; S. Muir und A. D. Ambrose; R. Castro und R. Loude; E. L. Gunn und J. M. Powers) . . 360

Seite

Flammenphotometrische und radiochemische Bestimmung von Strontium in Meerwasser (A. A. Smales) 366

Polarographie (W. Furness; S. Vivarelli; G. F. Reynolds; Randles; B. J. MacNulty, G. F. Reynolds und E. A. Terry; W. M. MacNevin und M. Levitsky; W. M. MacNevin und T. R. Sweet; J. G. Webster und J. A. Dawson; P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall; O. F. Uffelie; P. Nyman und F. Reimers; O. F. Uffelie; D. Monnier und Z. Besso; G. Varela). Mit 2 Textabbildungen 367

Coulometrische Titrationen (Ch. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman; W. M. MacNevin und B. B. Baker; J. J. Lingane) 372

Papierchromatographie (M. Lederer; A. C. Paladini und L. F. Leloir; R. D. Hotchkiss; A. Russell Jones; E. L. Smith und D. Allison; R. R. Goodall und A. A. Levi; M. L. Buch, R. Montgomery und W. L. Porter; H. P. Kaufmann und J. Budwig; R. Schwyzer; D. Müting; P. Decker, W. Riffart und H. Wagner; R. R. Redfield und E. S. G. Barron; K. Felix und A. Krekels; J. L. Auclair und R. Dubreuil; J. J. Pratt jr., D. D. van Slyke, D. A. MacFadyen und P. Hamilton; J. Brüggemann und K. Drepper; W. Grassmann und K. Hannig; G. Zimmermann; S. C. Palastamatis und J. F. Wilkinson; S. P. L. Sørensen; A. E. Franklin und J. H. Quastel; D. H. Tilden; L. Koch; H. J. Hübener, E. Hoffmann und F. Bode; R. Markham und J. D. Smith; A. A. Henly; M. Lederer; I. Hais; I. Hais, B. Kakáč und L. Morávek; S. Kořistek und Ž. Procházka; Ž. Procházka und S. Kořistek; B. C. Guha und J. C. Pal; B. Sumcov; F. Patte; R. Allouf und R. Munier; R. Munier, M. Macheboeuf und N. Cherrier; R. Munier, M. Macheboeuf und N. Cherrier; V. E. Taylor jr. und A. E. Schwarting; A. Bonnin und P. Süe; Hanes und Isherwood; J. R. A. Anderson und A. Whitley; M. Lederer und F. L. Ward; J. R. A. Anderson und M. Lederer; T. R. Sato, W. P. Norris und H. H. Strain; R. H. Snyder, B. Lawrence und R. D. Finkle) 373

Literatur (G. Jander und H. Spandau; W. H. Westphal; C. Gerthsen und M. Pollermann; H. Ewald und H. Hinterberger; W. L. Gore; P. Beyersdorfer) 426

Begriffe der absoluten Empfindlichkeit und der praktischen Empfindlichkeit (J. Gillis; B. B. Cunningham) 427

Ionenaustausch (A. J. Goudie und W. Riemann III; J. Steinbach und H. Freiser; R. C. Sweet, W. Rieman III und J. Beukenkamp; H. Hering; P. Radhakrishna; J. W. McCoy; R. R. Goodall und N. Mellor). Mit 2 Textabbildungen 428

Schwerlösliche Komplexverbindungen mit Thioharnstoff und ihre Anwendung in der Analyse (K. B. Jacimirskij und A. A. Astaševa) 432

Reaktionen auf gasförmige Stoffe (H. Malissa, A. Musil und R. Kreibich; A. Musil, H. Malissa und R. Kreibich) 433

Mikromanipulator zur Untersuchung von Gammamengen (T. Brindle und C. L. Wilson; H. M. El-Badry und C. L. Wilson) 435

Titriertisch mit eingebauter Beleuchtungs- und Rührvorrichtung (W. Schöniger) 435

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Cerimetrisches Verfahren der Kaliumbestimmung (H. W. Spier; H. W. Spier) 126

Mikronachweis von Kupfer- und Eisen(II)-Ionen (M. Masui) 126

Silber (F. Sierra und J. Hernández-Cañavate; F. Sierra und J. Herández-Cañavate; G. Saini; G. Denigès; P. G. Popow) 127

Quantitative Mikroanalyse von Goldoleosolen (A. Dirscherl) 128

Empfindliches Reagens auf Magnesium (Ch. N. Počinok und V. Ja. Počinok) 128

Seite

Calcium (H. Ostertag und E. Rinck; J.-A. Gautier und J. Renault; J. de la Rubia-Pacheco und F. B. López-Rubio) 129

Zink (J. H. Yoe und R. M. Rush; R. Wizinger und V. Biro; H. Wachsmuth und K. Cornelis; G. W. C. Milner; W. Pilz) 131

Bestimmung von Nitrit (H. Wattenberg; N. Rakestraw; B. F. Rider und M. G. Mellon; H. Barnes und A. R. Folkard; M. B. Shinn) 133

Nitrat (Z. G. Szabó und L. Bartha; Z. G. Szabó und L. Bartha; E. van Dalen; H. Adkins und H. R. Billica; E. van Dalen) 133

Maßanalytische Bestimmung des roten Phosphors (G. S. Deshmukh und B. R. Sant; G. S. Deshmukh; L. Rosenstein) 135

Titration der Phosphorsäure mit Bismutylperchlorat (W. P. Thistlethwaite) 135

Acidimetrische Phosphatbestimmung (M. Marconi) 136

Titration kleiner Mengen Antimon und Arsen (N. Konopik und K. Szlaczka) 136

Elektrolytische Bestimmung des Antimons (G. Norwitz; E. P. Schoch und D. G. Brown) 137

Mikroskopischer Nachweis von Chrom(III)-Ionen (Ph. W. West und L. Granatelli) 137

Eisen (M. C. Alvarez-Querol; L. Gutiérrez-Gutiérrez; K. Goričan und J. Malik; M. A. Desesa und L. B. Rogers; F. Vláčil und V. Hovorka) . . . 138

Bestimmung von Nickelspuren (V. T. Čujko) 140

Analyse von Silberlot mit den Bestandteilen Ag, Cu, Cd und Zn (G. Norwitz) 192

Quecksilber (F. Stitt und Y. Tomimatsu; F. Stitt, A. H. Tjensvold und Y. Tomimatsu; M. Kuraš und E. Ružička; E. van Dalen und B. van't Riet; Z. Holzbecher; Z. Holzbecher) 193

Trennung der seltenen Erden (L. Huffermann; F. Trombe) 195

Aluminium (M. C. Alvarez Querol; F. Hecht und H. Krafft-Ebing; F. Muntoni) 196

Titan (M. Bezděk und A. Okáč; T. C. J. Ovenston, C. A. Parker und C. G. Hatchard) 196

Zirkon (E. W. Kiefer und D. F. Boltz; D. F. Boltz und M. G. Mellon; M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao) 198

Qualitativer mikrochemischer Nachweis von Wismut (P. W. West, P. Senise und J. K. Carlton; J. K. Carlton) 199

Bestimmung kleiner Niobmengen (H. Freund und A. E. Levitt) 200

Colorimetrische Bestimmung von Schwefelwasserstoff und von löslichen Sulfiden (P. O. Bethge; P.-E. Wenger, D. Monnier und I. Pamm) . . . 201

Neues Farbreagens auf Molybdän (J. H. Yoe und F. Will; J. H. Yoe und A. R. Armstrong) 201

Halogene (H. von Zeppelin und J. Fuchs; A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller; J. S. Parsons und J. H. Yoe; E. Schulek und P. Endröi; P. Wade; Z. G. Szabó und L. Csányi; E. Schulek und E. Pungor; S. A. Celsi und M. A. Copello; F. A. de Bosch-Ariño und J. de la Rubia-Pacheco; A. Casini) 201

Abscheidung des Mangans aus sauren Lösungen an einer Quecksilberkathode (B. McDuffie und L. S. Hazlegrove) 206

Kobalt (P. W. West und L. A. Longacre; F. Sierra und F. Cárceles; F. Sierra und F. Cárceles; J. P. Mehlig und G. J. Zeagas; W. A. C. Campen und H. Geerling; H. W. Sternberg, I. Wender und M. Orchin) 206

Platinmetalle (D. E. Ryan; R. Vanossi; R. Vanossi; G. Saini; D. E. Ryan; F. Burriel und F. Pino) 210

Jodometrische Mikrobestimmung von Ammoniak-Stickstoff (M. H. Lestra und G. Roux; Rupp und Lehmann; Fleury und Marque) 273

Neue Reagenzien auf Borsäure (I. M. Korenman und F. R. Šejanova) . . . 274

Seite

Alkalimetrische Bestimmung von Borsäure (R. Přibil und L. Wünsch) . . 274

Untersuchungen über die Extraktion der Oxinate von Aluminium und Kupfer (E. Sudo) 275

Nachweis von Indium (R. Vanossi) 275

Blei (Ph. W. West und J. K. Carlton) 275

Oxydation von dreiwertigem Arsen durch fünfwertiges Vanadin (G. Gaudefroy) 276

Selen, Tellur (H. Gotô und Y. Kakita; H. Gotô und T. Ogawa; J. Fidler; G. S. Deshmukh und B. R. Sant; R. A. Johnson und D. R. Fredrickson; O. Foss) 276

Bestimmung von Eisen, Chromat, Vanadat, Jod, Jodat, Bromat und Cyanoferrat(III) mit Hilfe stannometrischer Verfahren (Z. G. Szabó und E. Sugár) 435

Bestimmungsverfahren von Kalium durch Fällung als Kaliumsilberkobaltnitrit (E. M. Chenery; B. Klein und M. Jacobi) 436

Trennung von Silber und Kupfer durch Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung (H. Diehl und J. P. Butler) 437

Calcium (R. Přibil und L. Fiala) 438

Fällungen von Bariumsulfat (R. B. Fischer) 438

Gravimetrische Bestimmung von Cadmium (J. L. Walter und H. Freiser; S. Siegfried und M. Moser) 438

Amperometrische Bestimmung von Thallium(I)-salz (R. Přibil und Z. Zábranský) 439

Jodometrische Bestimmung von Cer(IV)-Salz, Permanganat und Chromat (R. Přibil, V. Simon und J. Doležal) 440

Spektrophotometrische Siliciumbestimmung in Gegenwart von Zirkon, Beryllium, Aluminium und Calcium (A. B. Carlson und Ch. V. Banks) . 440

Trennung von Titan, Beryllium und Uran (R. Přibil und J. Adam) 441

Colorimetrisches Bestimmungsverfahren kleiner Chrommengen mit Diphenylcarbazid (B. E. Saltzman) 442

Bestimmung von Mikrogrammengen Sulfat (D. S. C. Polson und J. D. H. Strickland). Mit 1 Textabbildung 443

Bestimmung von leichtlöslichen Sulfaten (H. Nechamkin) 444

Bestimmung von Mikrogrammengen Chlor-Ion in sehr verdünnten nitrathaltigen Lösungen (G. S. Spicer und J. D. H. Strickland; M. Randall und L. E. Young) 444

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Mikroanalytische Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (M. O. Koršun) 60

Untersuchung und Beseitigung einiger Fehlerquellen bei der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen (P. Gouverneur, M. A. Schreuders und P. N. Degens jr.; J. Unterzaucher; W. Otting) 60

Mikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas in schwer verbrennbaren organischen Verbindungen (P. D. Sternglanz, R. C. Thompson und W. L. Savell; W. Zimmermann; E. Stehr; R. Pomatti). Mit 1 Textabbildung 61

Mikromethode der Stickstoffbestimmung (A. Dirscherl, W. Padowetz und H. Wagner). Mit 1 Textabbildung 62

Halbautomatische, mikrogasvolumetrische Schnellbestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen (H. Gysel; H. Gysel; W. Zimmermann). Mit 1 Textabbildung 63

Seite

Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen durch Nesslerisieren (J. F. Thompson und G. R. Morrison) 64

Selektive Bestimmung verschieden gebundenen Stickstoffs (M. Marzadro) 66

Volumetrische Amino-Stickstoff-Bestimmung in Glycin und Glycylpeptiden (L. A. AE. Sluytermann und M. Kooistra; A. B. Kendrick und M. E. Hanke; M. S. Dunn und I. Porush; M. Viscontini) 66

Schwefelbestimmung und gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Stickstoff (P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova) 67

Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen (G. und M. Stefanovič) 67

Mechanismus der Silbersulfatbildung (M. O. Koršun) 68

Mikromethode zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen (S. J. Pirt und E. B. Chain) 68

Halogenbestimmung in Verbindungen der Fettreihe (A. K. Ruženceva und V. V. Kolpakova) 69

Mikrobestimmung von Fluor in festen organischen Halogenverbindungen (R. R. Rickard, F. L. Ball und W. W. Harris). Mit 1 Textabbildung . . 69

Jodbestimmung in organischen Substanzen (J. Mª. Clavera-Armenteros und L. Fernández-Sánchez) 70

Bestimmung von Jod und Quecksilber in organischen Verbindungen (G. Stagno d'Alcontres) 70

Bestimmung von Quecksilber und Halogenen oder Schwefel in stickstoffhaltigen Substanzen (M. Jureček und M. Večeřa; M. Jureček). Mit 1 Textabbildung 71

Selenbestimmung in Organoselenverbindungen (E. S. Gould; I. D. McCulough, T. W. Campbell und N. J. Krilanovich; C. K. Banks und C. S. Hamilton) 72

Mikronachweis von Kohlenstoff in freier oder gebundener Form (L. P. Pepkowitz). Mit 1 Textabbildung 278

Automatische Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (G. Mangeney). Mit 1 Textabbildung 278

Automatik eines Verbrennungsofens zur C-H-Bestimmung (Sh. Sakamoto). Mit 1 Textabbildung 280

Verwendung von Absorptionsröhren aus korrosionsfestem Stahl (J. A. Kuck und M. Arnold) 280

Modifikation der Mikro-Dumas-Methode (M. Hirai; M. Hirai) 280

Verbesserung der Stickstoffbestimmung nach Dumas (W. Kirsten). Mit 1 Textabbildung 280

Mikro-Stickstoffbestimmungsmethode in organischen Verbindungen (W. C. Alford). Mit 1 Textabbildung 281

Kjeldahl-Mikroanalyse (W. Kirsten). Mit 1 Textabbildung 282

Rasche Mikrobestimmung des Stickstoffs in organischem Material (H. W. Harvey) 283

Methode zur quantitativen Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen (P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova). Mit 1 Textabbildung 284

Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen durch isotopische Elementaranalyse (A. V. Grosse und A. D. Kirshenbaum) 284

Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen (G. Kainz und A. Resch) 285

Reaktionsvorgang beim Aufschluß organischer Substanzen mit metallischem Kalium (G. Kainz und A. Resch; W. Zimmermann; G. Kainz) 285

Quarzröhrenverbrennungsapparat zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen (W. Grote und H. Krekeler; E. D. Peters, G. C. Rounds und E. J. Agazzi). Mit 1 Textabbildung 286

Seite

Mikro-Carius-Methode der Halogen-, S-, As-Bestimmung (Al. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, A. J. Kuck, J. J. Moran und C. O. Willits) 287

Arsengehalt organischer Verbindungen (K. Takahashi) 287

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Säureamiden (M. Hirai und R. Hayatsu) 141

Identifizierung von Dichloräthan (V. A. Nazarenko und N. B. Lapkina; V. I. Kuznecov und Z. M. Pimenova) 141

Bestimmung kleiner Konzentrationen von Carbonylverbindungen (H. R. Roe und J. Mitchell jr.; R. E. Byrne) 142

Bestimmung kleiner Mengen Oxalsäure in Gegenwart von Citronensäure (C. M. Vega; M. Paget und R. Berger) 143

Bestimmung der Kohlenhydrate mit Anthronschwefelsäure (F. A. Loewus) 143

Bestimmung der Sedoheptulose (A. Nordal und R. Klevstrand) 144

Nachweis der α-Aminosäuregruppe (M. Masui) 144

Nachweis von Aldehyden durch Farbreaktionen mit Orcin (A. Bevenue und K. T. Williams) 144

Colorimetrische Oximbestimmung (O. Wichterle und M. Hudlický; J. Roček und O. Wichterle) 145

Ortsbestimmung der Sulfogruppe in Alkylarylsulfonsäuren (D. Jouslin) . . 145

Bestimmung organischer Peroxyde (D. Barnard und K. R. Hargrave) . . . 146

Bestimmung von Sulfoxyden (D. Barnard und K. R. Hargrave) 146

Analyse von Gemischen organischer Peroxyde und Sulfoxyde (D. Barnard und K. R. Hargrave) 147

Identifizierung von organischen Verbindungen (N. D. Cheronis und A. Vavoulis) 287

Mikro-oxydimetrische Bestimmungen an organischen Verbindungen (H. T. Gordon) 288

Bestimmung von an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen (A. D. Campbell und J. E. Morton; Ginger) 289

Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von Glycerin (S. C. Harvey und V. Higby) 289

Getrennte Bestimmung von Aldehyden (H. C. Bailey und J. H. Knox; V. Moyle, E. Baldwin und R. Scarisbrick) 289

Bestimmung von Aldehyden und Ketonen durch Oximierung (J. J. Perret) 290

Bestimmung von organischen Säuren und ihren Anhydriden (L. Nicolas und R. Burel) 291

Bestimmung von organischen Säureanhydriden (D. M. Smith und W. M. D. Bryant; S. Siggia und J. G. Hanna; S. Palit) 291

Bestimmung von Glycerin und Monoglyceriden (R. Montequi und A. Doadrio; Handschumacher und Linteris) 292

Bestimmung von Guanidin als Pikrat (P. Fainer und J. L. Myers; G. B. L. Smith, V. J. Sabetta und O. F. Steinbach) 292

Schnellbestimmung von Methylglyoxal (V. Prey, E. Waldmann und F. Ludwig; H. A. Spoehr und H. H. Strain; Th. Curtius und O. Trachmann) 293

Herstellung von Reagenzien zur Zuckerbestimmung (M. Somogyi; M. Somogyi; N. Nelson) 294

Identifizierung kleiner Zuckermengen durch Röntgenstreuung (I. Werner) 294

Tüpfelnachweis von Phenolen (L. S. Malowan) 295

Analyse von Gemischen von Phenol und Kresolen (R. A. Paris und J. Vial) 295

Seite

Analyse von Mischungen von Phenol, Kresol und Xylol (R. A. Paris und J. Vial; R. A. Paris und J. Vial) 295

Bestimmung von Spurenmengen Hydrochinon (R. Belcher und T. S. West) 295

Neutralisation von Diarylarsinsäuren und diarylarsenigen Säuren (K. Takahashi) 296

UV-Absorptionsspektren von Benzolcarbonsäuren (N. Berman, Cl. H. Ruof und H. C. Howard) 296

Mikronachweis der Azoxygruppen in aromatischen Verbindungen (P. H. Gore und G. K. Hughes; O. Wallach und L. Belli; P. H. Gore und G. K. Hughes) 296

Farbreaktion auf Pyridin (S. Sakamoto; E. Vongerichten; P. Baumgarten; A. Treibs) 296

Nachweis und quantitative Bestimmung von Spuren von Piperidin in Gegenwart von Pyridin (S. M. Kulberg und J. S. Mustafin) 297

Analytische Studien an Chinaldinsäure (P.-E. Wenger, D. Monnier und L. Epars) 297

Absorptionsspektren im Ultraviolett von Strychnin- und Brucinlösungen (P. Demoen und P. Janssen) 298

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Spektrophotometrische Studien an wäßrigen Lösungen von Rohrzucker (F. W. Zerban, L. Sattler und J. Martin; F. W. Zerban, J. Martin, C. Erb und L. Sattler; H. H. Peters und F. P. Phelps) 148

Beitrage zur colorimetrischen Bestimmung von Ketohexosen (H. Thies, S. W. Souci und G. Kallinich; A. Ihl; A. Jolles) 148

Bestimmung von Invertzucker (M. Borghi und V. Maurandi) 149

Wasserbestimmung im Honig (J. A. Torrent) 150

Bestimmung der Alkoholgrade in Wein (J. Rocques) 150

Bestimmung der schwefligen Säure in Rotwein und gefärbten Fruchtsäften (H. Tanner und H. Rentschler) 150

Colorimetrischer Nachweis von Holunderbeerfarbstoff in Wein (F. Wobisch und J. Schneyder) 151

Herstellungsmethode reiner Essigsäure (H. Rauch) 151

Bestimmung von Uronsäure (G. Huber und H. Deuel) 151

Gehaltsbestimmung der Pektinsubstanzen aus Citrusfrüchten (R. M. McCready, A. D. Shepherd, H. A. Swenson, R. F. Erlandsen und W. D. Maclay) 152

Nachweis von Gummen in stärkehaltigen Salattunken (M. J. Gnagy) 152

Fettbestimmung in der Milch (A. Mallol-Garcia und L. Costillo-Rodriguez) 153

Einheitliche Richtlinien zur Untersuchung der Milch (Commission du Lait) 153

Nachweis der Wässerung von geronnener Milch (E. Müller) 153

Neutralisationsmittel und/oder Milchsäure in Frisch- und Trockenmilch (C. J. Kruisheer, J. van der Burg, B. M. Krol, P. Tiersma und J. T. N. Venekamp; B. Heinemann; P. Tiersma und J. T. N. Venekamp; J. T. N. Venekamp und C. J. Kruisheer) 154

Bestimmung der Gerinnungszeit von mit Lab versetzter Milch (N. J. Berridge) 156

Nachweis von Monobromessigsäure in Milch (G. Lagrange, J. Thomas, C. Simon und M. Petit; G. Denigès und L. Chelle) 156

Bestimmung von Kreatinin (M. Mottier und O. Högl; Th. von Fellenberg; H. Hadorn; A. Verdino; M. Moretti; A. Verdino) 157

Seite

Schnellbestimmung von Eiweißstoffen in Wurstwaren (L. N. Pizzorno) . . 158
Bestimmung der ätherischen Öle in Fruchtsäften (E. M. Burdick und J. S. Allen; P. Dupaigne) 299
Polarographische Bestimmung von Sulfhydrylverbindungen (Glutathion) in Früchten (P. Zuman) 299
Bestimmung von Kupfer in Zuckersirup und Getränken (Ph. D. C. Kratz, J. I. Lewis und A. Feldman) 299
Bestimmung der schwefligen Säure in Stärke und Stärkesirupen (H. Dörner) 300
Bestimmung von Sucaryl (J. B. Wilson; A. H. Tillson und J. B. Wilson) . . 300
Bestimmung von Tragant in Ketschup und ähnlichen Tomatenerzeugnissen (Th. E. Strange) 301
Bestimmung der Qualität von Trockenei (A. Daurat; W. H. White und G. A. Grant; Haenni) 301
Untersuchungsmethoden zur Bestimmung des Eigehaltes von Eierteigwaren (H. Hadorn und R. Jungkunz; Th. von Fellenberg) 301
Literatur (E. Tornow) 446
Organoleptische Prüfung von Nahrungsmitteln (L. C. Cartwright, C. T. Snell und P. H. Kelley) 446
Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln (N. Ja. Chlopin, N. S. Litniova und K. P. Privalova) 446
Nachweis von Benzoesäure in Nahrungsmitteln (E. Rathenasinkam). Mit 1 Textabbildung 446
Spektrophotometrische Bestimmung von Phosphorsäure in Wein (J. E. Beck und M. J. Pro) 447
Colorimetrische Bestimmung von Äpfelsäure in Wein und Most (E. Nitschke) 447
Bestimmung von Tannin und tanninähnlichen Substanzen in Apfelwein und Birnenmost (C. Brugirard und J. Tavernier; Loewenthal) 448
Spektrophotometrische Bestimmung von Tannin in Wein und Whisky (M. J. Pro) 449
Eisenbestimmung in Bier (A. L. Brandon) 449
Bestimmung der höheren Alkohole in Whisky und anderen Trinkbranntweinen (G. H. Osborn und O. E. Mott) 449
Colorimetrische Bestimmungsmethode des Epihydrinaldehyds in Fetten (N. S. Drozdov und N. P. Materanskaja) 449
Jodometrische Bestimmung der Peroxyde in Fetten (L. Hartman und M. D. L. White) 450
Die Bestimmung von 3-tert.-Butyl-4-oxyanisol neben dem isomeren 2-tert.-Butyl-4-oxyanisol (J. H. Mahon und R. A. Chapman) 450
Bestimmung der Farbe von Rohrzuckersirup und -melasse (C. B. Broeg und C. F. Walton jr.; H. V. Arny und E. G. Peckhardt) 451
Bemerkungen zur Bestimmung der Acidität von Mehl und Teigwaren (M. B. Drevon und G. Oternaud) 451
Bestimmung von Thiamin in Reis und Reiserzeugnissen (C. M. Lyman, R. Ory, M. Trant und G. Rich) 452
Bestimmung des Frischheitsgrades der Milch (D. P. Volotovskij 452
Schnellmethode zur Schätzung des Chloridgehaltes in der Milch (J. Jacquet und Y. le Nir) 452
Schnellbestimmung des Wassergehalts in getrockneten Pflanzenteilen (Trockengemüse) (E. A. McComb und R. M. McCready; B. Makower und E. Nielsen) 453
Einfache Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit in pflanzlichem Material (Kartoffeln, Erbsen) (H. F. Launer und Y. Tomimatsu) 453

Seite

Genauigkeit quantitativer Zuckerbestimmungen in Pflanzenextrakten (H. Wanner; M. Somogyi) 454

Bestimmung von Tryptophan in Futtermitteln (J. Brüggemann, K. Drepper und G. Drepper; A. Jolles) 454

Bestimmung von Carotin in grünen Blättern (Analytical Methods Committee) 455

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur (E. Lehmann; W. Ohlenschläger; W. Schaefer; A. Wogrinz und J. Smelik) 72

Schnellbestimmung des Sauerstoffs in Kohlen (Blanzat und Barbe; Berret und Poirier) 74

Bestimmung von Sauerstoff in Kohlen (H. Guérin und M. Bastick) 75

Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Kohlen (H. W. Deinum und M. I. Goedkoop) 75

Schädlingsbekämpfungsmittel (H. V. Claborn und H. F. Beckman; R. H. Carter; R. Riemenschneider, R. Claus und H. Schneider; Williams und Daniels; K. Stübner; L. N. Gard; G. A. Hunold) 76

Bestimmung von Natriumoxyd in metallischem Natrium (L. P. Pepkowitz und W. C. Judd; D. D. Williams und R. R. Miller). Mit 1 Textabbildung 158

Bestimmung der Alkalität von Hypochloritlösungen (G. Bionda; V. Ravizza) 159

Bestimmung von freiem Kalk in Portlandzement, Aluminat und Silicat (E. G. Swenson und T. Thorvaldson) 159

Bestimmung der Kohlenhydrate in Weizenblättern (D. W. A. Roberts) . . 160

Wasser, Abwasser (I. Nusbaum und P. Skupeko; F. L. Hahn; M. Nussbaum; J. A. Shaw; M. Brooke; J. A. Shaw; M. T. Golubeva) 213

Wasserbestimmung mittels des Karl Fischer-Reagenses (E. Fischer) . . 216

Bestimmung kleinster Eisenmengen in Reinkupfer (A. Gottlieb) 216

Borbestimmung in borhaltigen Legierungen (G. H. Bush und D. G. Higgs) 217

Eisen, Stahl (P. Roquet und M. Olette; L. K. Nash; M. Aven und H. Freiser; A. F. Clifford, W. M. Jack und R. N. Lewis; L. C. Ikenberry und A. Thomas; R. Rosotte und E. Jaudon; B. E. Lavigne und A. H. Guerrero; Mal'cev und Temirenko; M. Jean; J. P. Mehlig und B. J. Newby; Lundell, Hoffmann und Bright; S. Greenfield und L. E. Sparrow). Mit 1 Textabbildung 218

Nachweis von Arsen in Natriumnitrit (F. Lupant-André) 224

Bestimmung von Fluor in Gewebstoffen (J. J. Snowdon und V. C. Petrillo) 224

Bestimmung der Orthoverbindung in Trikresylphosphat (J. Haslam und D. C. M. Squirrell) 225

Bestimmung des Gesamtgehaltes an Phthalsäureanhydrid in Alkydharzen und anderen Phthalsäureestern (O. D. Shreve und M. R. Heether; C. P. K. Kappelmeier) 226

Atmosphärische Luft (F. Stitt, A. H. Tjensvold und Y. Tominatsu; O. D. Chalizova und E. I. Voroncova; V. B. Vouk und O. A. Weber; R. F. Sievers, E. Rushing, H. Gay und A. R. Monaco; J. Haslam, S. M. A. Whettem und W. Soppet; M. I. Poletaev; N. I. Fomičeva und P. A. Melnikova; L. S. Čemodanova). Mit 1 Textabbildung 301

Bestimmung von Phosphor in Kalkstein, Ätzkalk, Calciumhydroxyd, Calciumcarbid und Acetylen (E. L. Racicot; J. A. Brabson, J. H. Karchmer und M. S. Katz). Mit 1 Textabbildung 306

Phosphatbestimmungen in Pflanzenaschen (F. Scheffer und H. Pajenkamp) 307

Physikalische und chemische Verfahren zur Bestimmung des Gasgehaltes von Leichtmetallen (H. Kostron) 308

Seite

Sauerstoffbestimmung in Metallen (J. Fischer und H. Bechtel; K. Barteld und W. Hofmann; K. W. Krypko, W. Hofmann und H. Hanemann; H. Hartmann, W. Hofmann und K.-H. Schulte-Schrepping; J. G. M. Master; J. A. Corbett) 308

Bestimmung von Eisen, Nickel und Mangan in Legierungen auf Kupferbasis (G. W. Milner und H. Groom) 311

Bestimmung kleiner Mengen Molybdän und Wolfram in metallischem Titan (H. G. Short; B. Bagshawe) 311

Bestimmung von Aluminium in Ferrosilicium und Silicoaluminium (H. und S. Bozon) 312

Bestimmung von metallischem Magnesium in Nickelmetall (S. Kitahara) 313

Bestimmung von Schwefel in Metallen, Legierungen, Kohle und Koks (A. C. Holler und R. Klinkenberg) 313

Bestimmung von Öl in Paraffin (J.-P. Hilfiger). Mit 1 Textabbildung. . . . 314

Mikrobestimmung von Glycerin in Fetten (R. B. Bradbury). Mit 1 Textabbildung 314

Bestimmung von Natriumoleat in verdünnter wäßriger Lösung (J. Glazer und T. D. Smith; J. Glazer und Alexander) 315

Bestimmung des Linamarins im Leinsamen (M. Lüdtke) 316

Bestimmung von Eisen in Melasse (L. Sattler und F. W. Zerban). Mit 1 Textabbildung 316

Gemische von Eugenol und Isoeugenol (V. C. Vespe und D. F. Boltz) . . . 317

Literatur (H. Rath; F. Kainer) 388

p_H-Messung in Bodensuspensionen (H. Kick) 390

Colorimetrische Borbestimmung in Aluminium (D. A. Brewster) 390

Bestimmung von Thiolen in Kohlenwasserstoffgasen (E. W. Ellis und T. Barker) 390

Verbrennung von Petroleumprodukten (A. L. Conrad) 391

Bestimmung von Schwefel in Leuchtölen nach der Lampenmethode (C. W. Brown) 391

Apparat zur Dauerkontrolle des Toluolgehaltes von Raffinerieprodukten (B. W. Thomas, F. J. Faegin und G. W. Wilson) 392

Mikrobestimmung des Verseifungsäquivalentes (C. H. van Etten) 392

Colorimetrische Bestimmung von Natriumcarboxymethylcellulose in Waschmitteln (H. C. Black jr.) 393

Colorimetrische Bestimmung von Methylcellulose mit Anthron (E. P. Samsel und R. A. de Lap) 393

Farbreaktionen zum qualitativen Nachweis von Lewisit und Äthyldichlorarsin (J. H. Yoe und E. C. Cogbill) 394

Analyse von Gemischen der Stickstoffoxyde (H. Kienitz). Mit 1 Textabbildung 455

Bestimmung kleiner Mengen von Dimethylamin in technischen Methylaminen (E. L. Stanley, H. Baum und J. L. Gove; H. C. Dowden; L. H. Horsley) 456

Chloridbestimmung in Formamidlösungen (C. Berger und L. R. Dawson) . 457

Schädlingsbekämpfungsmittel (H. T. Gordon; O. H. Lowry und C. A. Bessey; B. Davidow; G. Vastagh, E. Vastagh und V. Gervay; B. L. Samuel; Th. H. Harris; H. A. Jones; I. Hornstein; M. S. Schechter und I. Hornstein; Williams und Daniels; P. C. Polen und P. Silverman; Th. H. Harris; Davidow und Harris; D. Swern, Th. W. Findley, G. N. Billen und J. T. Scanlan; D. Vita und L. De Angeli; S. W. Stroud; A. B. Heagy; R. Hill; O. Grummit, D. Marsh und J. A. Stearns; J. Mitchell jr.; K. Fischer; F. J. Edwards) 457

Seite

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Analysenverfahren zur Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen (A. Denoël; I. Steiner) 227
Bestimmung der Alkalisalze aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren in der Arzneimittelanalyse (A. H. Beckett, R. M. Camp und H. W. Martin) 227
Bestimmung heterocyclischer Aminoverbindungen (S. Takagi, T. Suzuki und K. Imaeda) 228
Analyse einer Reihe pharmazeutischer Zubereitungen bestimmter Analgetica (L. Domange und A. Pinguet) 228
Bestimmung von Acetanilid als Tribromanilin (L. Domange, H. Nézamie und A. Pinguet) 229
Reinheitsprüfung und Qualitätsbestimmung der p-Aminosalicylsäure (PAS) (Faschalek und Schubert; A. Kirschbaum) 229
Bestimmung der p-Aminosalicylsäure (F. Hernández-Gutiérrez und F. Pulido-Cuchí) 230
Nachweis und Bestimmung von Salicylamid (F. Hernández-Gutiérrez und F. Pulido-Cuchí) 230
Spektrophotometrische Analyse von Gemischen der Sulfonamide (J. Thomas und G. Lagrange; W. Raybin) 231
Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigungen in Antipyrin (M. Jureček und M. Večeřa; I. M. Kolthoff; M. Večeřa und M. Jureček) 232
Bestimmung von Brom in α-Bromacylcarbamiden, Carbromal und Bromvaleton (R. B. Hardwick, M. V. Johnston und C. W. Picard) 233
Untersuchungen über Antihistamine (Cl. Fossoul; Cl. Fossoul) 234
Analytik von Methadon (J. Demonceau; Larsen, Tulbor, Elpem und Buck) 234
Nachweis und quantitative Bestimmung von Tedryl (N. D.) (L. Grosjean) 235
Coffein (F. G. Drommond, E. H. Rex und C. F. Poe) 235
Nachweis von Cumarin neben Vanillin (M. Nivoli) 236
Nachweis und Bestimmung von Rutin und Quercetin nebeneinander (L. Hörhammer und R. Hänsel) 236
Methode zur Durchführung colorimetrischer Reihenmessungen von Lactucopikrin neben Lactucin (G. Schenck und F. Wendt; A. Schmitt) . . . 237

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Schnellmethode zur colorimetrischen Kaliumbestimmung im Blut (V. Schmidt; C. J. Gram und P. Jordan) 79
Bestimmung von Magnesium im Blut (V. E. Elias) 79
Mikrobestimmungsmethode für Arsen in biologischem Material (G. R. Kingsley und R. R. Schaffert) 80
Vitamine (J. G. Bieri und M. O. Schultze; O. A. Bessey, O. H. Lowry, M. J. Brock und J. A. Lopez; A. Fujita und M. Aoyama; A. E. Sobel und H. Werbin; A. E. Sobel und S. E. Snow; A. Fujita und M. Aoyama; G. Gorbach und H. Pfudl; H. N. Ridyard; B. Doro; F. Lüdy-Tenger; R. Eder). Mit 1 Textabbildung 237
Gleichzeitige Bestimmung von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium im menschlichen Serum (H. W. Spier; J. P. Nielsen; H. W. Spier) . . . 317
Bestimmung des Harnzuckers (E. Tschirch) 318
Nachweis von Hexose-Phosphorsäureestern in biologischem Material (J. Dulberg, W. G. Roessler, T. H. Sanders und C. R. Brewer; S. M. Partridge und R. G. Westall; S. M. Partridge) 319

Seite

Quantitative Bestimmung von Diäthylbarbitursäure in Blut und Harn (A. Giotti und E. W. Maynert) 319

Bestimmung von Kreatin, Kreatinin und chromogener Substanz (L. M. Darnet; Riegert; Allinson) 320

Eliminierung störender chromogener Verunreinigungen bei der 17-Ketosteroidbestimmung (Zimmermann; A. Ruppert) 320

Literatur (K. Hinsberg und R. Merten) 395

Amperometrische Titration von Chlorid in Plasma und Urin (Ch. W. Carr) 395

Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut (R. Fabre, R. Truhaut und F. Berrod; M. Nicloux) 396

Colorimetrische Bestimmung von Nichteiweißstickstoff im Blutserum (J. Goa; F. Rappaport und F. Eichhorn) 396

Colorimetrische Bestimmung von p-Aminosalicylsäure (PAS) in biologischen Flüssigkeiten (A. Sánchez) 397

Vitamine (S. J. Prokhovnik; L. Chevillard, R. Condemine, G. Guillot, C. Marnay und Y. Raoul; J. P. Sweeney und W. L. Hall; J. P. Sweeney und W. L. Hall; H. G. Wijmenga und B. Hurenkamp; W. A. Robbie und P. J. Leinfelder; H. C. Heinrich und H. Lahann; C. Daglish, N. Baxter und F. Wokes; C. Daglish; J. L. Fontán-Candela, V. Villar-Palasi und A. Santos-Ruiz) 397

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Erfahrungen mit der Vitamin D-Bestimmung auf chemischem Wege.

Von

W. Diemair und G. Manderscheid-Schwindling.

III. Mitteilung*.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. Dezember 1952.)

Will man das Vitamin D in reiner Lösung bestimmen, dann können Fehlwerte beobachtet werden, wenn die verwendeten Reagenzien nicht den erforderlichen Reinheitsgrad aufweisen; verunreinigtes Antimontrichlorid oder Spuren von Phosgen im Chloroform beeinflussen die Farbreaktion derart, daß die Reaktionslösung nicht mehr grün, sondern rot, blau oder braun gefärbt oder daß der grüne Farbton nicht beständig ist.

Dieselben Schwierigkeiten treten bei der Bestimmung von Vitamin D in biologischem Material auf. Die wiederholt hierüber meist mündlich erörterten Schwierigkeiten und die behauptete Nichtreproduzierbarkeit der Ergebnisse, nicht zuletzt aber die eigene kritische Stellungnahme zum chemischen Bestimmungsverfahren veranlaßt uns, über die in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen zu berichten.

Vitamin D in bestrahlter Vollmilch. Bei der Aufarbeitung von Vollmilch ist darauf zu achten, daß das gewonnene Milchfett in einer indifferenten Gasatmosphäre (N_2, CO_2) behandelt wird, da es außerordentlich luftempfindlich ist. Ebenso wichtig ist die gleichmäßige Beschickung des Adsorptionsröhrchens mit Aluminiumoxyd, weil bei ungleichmäßigem Einbringen die einzelnen Schichten nicht mehr quantitativ auftrennbar sind. Es ist erforderlich, daß die Entwicklung des Chromatogramms vorsichtig vorgenommen wird, insofern, als die einzelnen Zonen möglichst weit auseinandergezogen werden müssen. Dabei reichen bisweilen die angegebenen Mengen der Elutionsflüssigkeit (Benzol-Petroläther + 0,25% Methanol) nicht aus. Von Fall zu Fall muß der Benzolanteil des Gemisches bis zu 75% erhöht werden, und wenn damit noch keine Trennung der Zonen möglich ist, muß auch der Methanolanteil bis zu 2% gesteigert werden. Dabei ist wesentlich, daß das Entwicklungsgemisch längere Zeit durch die Aluminiumoxydschicht tropft. Nach der Entwicklung des

* I. Mitteilung: Diemair, W., u. G. Manderscheid: diese Z. 129, 154 (1949) II. Mitteilung: Diemair, W., u. G. Manderscheid: diese Z. 129, 254 (1949); vgl. auch G. Manderscheid: Diss. Frankfurt a. M. 1948.

Chromatogramms muß größte Sorgfalt auf die Abtrennung der einzelnen Schichten gelegt werden, was selbst bei einem gut entwickelten Chromatogramm größte Erfahrung und Übung erfordert. Das gelegentlich beobachtete Versagen der Methode ist vorwiegend auf die hier beschriebenen Fehler zurückzuführen.

In der nachfolgenden Tab. 1 werden einige Ergebnisse der Vitamin D-Bestimmung aufgeführt, die Mittelwerte aus 220 Bestimmungen darstellen. Hierbei fällt der niedrigere Vitamin D-Gehalt der Milch in den Wintermonaten auf.

Tabelle 1. *Vitamin D-Gehalt bestrahlter Vollmilch.*

Datum	Fett (g in 100 g)	Vitamin D_3 µg/l Milch (2,8% Fett)
14. 2. 1951	3,5	16
14. 2. 1951	2,9	15
6. 3. 1951	3,5	14
6. 3. 1951	2,9	14
12. 3. 1951	3,6	18
12. 3. 1951	2,8	19
17. 5. 1951	3,4	26
17. 5. 1951	2,8	22
28. 5. 1951	3,3	24

Bei *homogenisierter Milch* bereitet die Abtrennung des Milchfettes erhebliche Schwierigkeit. Zur Gewinnung des Fettes können verschiedene Methoden angewandt werden. Einmal die Extraktion der Milch mit Petroläther im Perforator, zum anderen die Verreibung der Milch mit gleichen Anteilen Sand und Gips und die Extraktion der pulvrigen Masse mit Petroläther im Soxhlet. Diese Methoden sind nicht anwendbar, da bei der Verreibung mit Sand etwa 32 Einzelextraktionen erforderlich wären. Dazu kommt noch, daß die Extraktion mit Petroläther meist ungenügend ist und dadurch unterschiedliche Vitamin D-Gehalte gefunden werden. Petroläther und Benzol scheiden als Extraktionsmittel aus. Da-

Tabelle 2. *Extraktion von Vitamin D aus einer Sand-Gips-Mischung.*

Extraktionsmittel	Extraktionszeit Stunden	µg Vitamin D_3	
		berechnet	gefunden
Petroläther	2	60	26
Petroläther	5	60	28
Petroläther	7	120	77
Benzol	2	120	—
Benzol	5	120	69
Benzol	7	120	48
Methanol	2	120	—
Methanol	5	120	100
Methanol	7	120	118

gegen hat sich Methanol bei einer Extraktionszeit von 7 Std gut bewährt. Dies bestätigt Tab. 2.

Gegenüber diesen Verfahren bewährt sich am besten die Verseifung der gesamten Milchmenge mit alkoholischer Kalilauge, wobei in vielen Fällen allerdings eine einmalige Verseifung nicht genügt. Es muß dann vom ausgeschiedenen Fett abfiltriert und der restliche Fettanteil nochmals verseift werden. Mit diesem Verfahren werden bei schonender Auf-

Tabelle 3. *Bestimmung des Vitamin D_3-Gehaltes im chromatographierten unverseifbaren Anteil von homogenisierter Milch.*

Zone	Farbe der Lösung in $CHCl_3$	Farbe der Reaktionslösung	Extinktion S 75	Vitamin D_3 µg
1	orange	blau	—	—
2	orange	grüngrau	0,2	30
3	gelb	orangebraun	—	—
4	gelb	rotbraun	—	—
5	gelb	rotviolett	—	—
6	hellgelb	blaßviolett	—	—

arbeitung des Fettes (unter N_2 oder CO_2) gut reproduzierbare Werte erhalten. Hierüber gibt die Tab. 3 Aufschluß.

Ebensowenig wie die erstgenannten Verfahren führten die Fällung des Fettes und der Eiweißstoffe mit Bleiacetat und Essigsäure, das anschließende Trocknen des Niederschlags mit Sand und Gips und die folgende Extraktion mit Petroläther oder Methanol zum Ziel. Unter diesen Bedingungen wurden Vitamin D-Verluste um 50% festgestellt.

Bei nahezu sämtlichen untersuchten Milchproben wurde das Vitamin D in der orangerosa gefärbten Zone (siehe Abb. 1) gefunden. Die orangerosa Färbung rührt von Begleitstoffen her, denn reines Vitamin D wird an Aluminiumoxyd in einer *farblosen* Zone festgehalten. Der Einfluß der Begleitstoffe auf die Farbreaktion ist gering. Durch wiederholte Adsorption der Vitamin D-haltigen Zone an Aluminiumoxyd kann man die Begleitstoffe weitgehend entfernen, was allerdings mit einem Vitamin D-Verlust von etwa 15—20% verbunden ist. Dieser Verlust ist ebenso groß wie derjenige, der durch den Einfluß der Begleitstoffe auf die Farbreaktion entsteht. Die Farbreaktion wird in der Weise gestört, daß sie eine Erhöhung des Vitamin D-Gehaltes vortäuschen kann. Um dies auszuschalten, läßt man zweckmäßigerweise eine Blindprobe mitlaufen. Die der Vitamin D-Zone entsprechende Schicht versetzt man mit dem Reagens, mißt die meist gelbgrau gefärbte Reaktionslösung mit Filter S 75 im Stufenphotometer,

Abb. 1. Farbe der Schichten im Tageslicht.

wobei in den meisten Fällen 3—5 μg Vitamin D_3 in 2 Liter Milch gefunden werden. Nach Abzug dieses Blindwertes von dem ermittelten Vitamin D-Wert der bestrahlten Milch erhält man den tatsächlichen Vitamin D_3-Gehalt in 2 Liter der U. V.-bestrahlten Milch.

Versuche, die Farbreaktion empfindlicher zu gestalten, wurden in der Weise angestellt, daß eine 20%ige Antimontrichloridlösung mit 2% Acetylchlorid versetzt wurde, wobei auf völlige Reinheit des Acetylchlorids zu achten ist, da sonst erhebliche Trübungen auftreten. Jeweils 3 ml dieses Reagenses wurden zur Vitamin D-Lösung gegeben. In Modellversuchen wurde festgestellt, daß mit diesem Reagens noch geringste Mengen von Vitamin D (1:600000) nachweisbar sind. Die Messung muß 1—2 min nach erfolgtem Zusatz der Antimontrichlorid-Acetylchloridlösung erfolgen, da in dieser Zeit das Maximum der Farbintensität erreicht wird. Nachteilig an dieser Methode ist, daß die Farbintensität rasch abnimmt und der Farbton sich verändert und weiterhin das Reagensgemisch auch mit Sterinen eine intensive Farbreaktion gibt.

Es ist nun noch der Beweis dafür zu erbringen, daß die orangerosa Zone im unteren Drittel der Säule tatsächlich das Vitamin D festhält. Die Annahme lag nahe, daß auch andere Stoffe eine Grünfärbung mit dem angewendeten Reagens in der Wärme geben können. Allerdings waren solche Stoffe bisher nicht aufgefunden worden*. Richtungweisend ist die Beobachtung, daß Bestrahlungsprodukte von Vitamin D eine ganz charakteristische Farbreaktion mit Antimontrichlorid geben, die grün, rot fluorescierend ist. Diese sichtbare Veränderung kommt deutlich in der Extinktion bzw. den daraus errechenbaren Vitamin D-Werten zum Ausdruck derart, daß schon nach einer U. V.-Bestrahlung von 1 min eine Verminderung des Vitamin D-Gehaltes einer reinen Vitamin D-Lösung um 50% des Anfangswertes eintritt.

Wenn nun Vollmilch in der Weise überbestrahlt wird, daß man sie mehrere Male (bis 4mal) durch das Steinheilsche Gerät schickt oder langsam durch die U. V.-Bestrahlungseinrichtung Hanau fließen läßt, liegt nahe, daß die Vitamin D-haltige Zone dieselben Bestrahlungsprodukte (Toxisterine) enthält und daher auch die gleiche grüne Farbreaktion mit der charakteristischen roten Fluorescenz liefern muß.

Einige Modellversuche mit einer alkoholischen Vitamin D_3-Lösung in der U. V.-Bestrahlungsapparatur sollten hierüber Aufklärung geben. Der Gehalt von 2 ml der Vitamin D_3-Lösung wurde jeweils vor Beginn der Bestrahlung ermittelt. Die Versuche wurden bei unterschiedlicher Durchlaufgeschwindigkeit durchgeführt und dabei wurde so kräftig gekühlt, daß keine Temperaturerhöhung eintrat, sondern die Temperatur von

* Manderscheid, G.: Diss. Frankfurt a. M. 1948.

22° C vor der Bestrahlung auf 17° C nach der Bestrahlung sank. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Wird kräftiger bestrahlt, d. h. bei verzögerter Durchlaufzeit, so sinkt der Wert von 185 μg Vitamin D_3 auf 40 μg. Es fällt die Farbreaktion nicht mehr grün, rot fluorescierend aus, sondern die Reaktionslösung ist

Tabelle 4. *Bestrahlung von Vitamin D_3 in der UV-Bestrahlungsapparatur.*

Vitamin D_3-Gehalt vor der Bestrahlung μg	Vitamin D_3-Gehalt nach 2 min langer Bestrahlung μg	Farbe der Reaktionslösung
80	20	grau
160	55	gelbgrau
80	24	gelbrötlich
80	22	gelbrötlich
Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 30 ml der Lösung in 45 sec wurden folgende Ergebnisse gefunden:		
78	—	gelblichbraun
78	—	gelblichbraun
Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 60 ml der Lösung in 45 sec:		
185	90	grün, rot fluorescierend
185	92	grün, rot fluorescierend
185	98	grün, rot fluorescierend

olivgelb und hat eine rote Fluorescenz (charakteristisch!). In derselben Weise wurde nun auch Milch in der Bestrahlungsapparatur behandelt, und zwar so, daß 50–60 ml Milch in 45 sec durchliefen. Die Milch wurde wie beschrieben aufgearbeitet und dabei gefunden, daß das Chromatogramm unverändert war, ferner daß das Vitamin D_3 in der orangerosa Zone festgehalten wurde. Bei überbestrahlter Milch wurde eine gelbgrüne Farbreaktion beobachtet und ein Absinken des Vitamin D-Gehaltes auf 10 μg.

Um diese Ergebnisse zu erhärten wurden in gleicher Weise 2 Liter Milch bei gleicher Durchlaufzeit bestrahlt, der 100 μg Vitamin D_3 (in 5 ml Alkohol) zugesetzt worden waren. Das Vitamin D_3 wurde wieder in der orangerosa Zone gefunden, und zwar ein Vitamin D_3-Gehalt von 41 μg in 2 Liter. Die Farbreaktion war wieder grün, rot fluorescierend.

Aus diesen Beobachtungen darf der Schluß gezogen werden, daß die grüne Farbreaktion der orangerosa Zone von Vitamin D_3 herrühren muß.

Vitamin D in trockener Buttermilch. Getrocknete Buttermilch ist sehr schwer aufzuarbeiten, da das Chromatogramm des unverseifbaren Anteils durch die lästigen Begleitstoffe stark gestört wird, so daß nur schlecht reproduzierbare Werte erhalten werden, wie dies die Tab. 5 aufzeigt.

Hier fallen die unterschiedlichen Vitamin D_3-Werte ein und derselben Probe auf, was wohl auf das nur in ganz geringer Menge vorhandene

Vitamin D_3 zurückzuführen ist, das unter der Grenze der Bestimmbarkeit lag. Eine Blindprobe konnte infolge Materialmangels nicht mitlaufen.

Tabelle 5. *Bestimmung des Vitamin D_3-Gehaltes im chromatographierten unverseifbaren Anteil von unbestrahltem und bestrahltem Trockenbuttermilchpulver.*

Trockenbuttermilch	1. Bestimmung	2. Bestimmung	3. Bestimmung
	Vitamin D_3 µg/350 g		
OMI (bestrahlt)	19	14	0
OMII (bestrahlt)	33	0	19
OMO (unbestrahlt)	0	19	23

Vitamin D in Konzentraten aus Vitamin A und Vitamin D. Die Untersuchung von Konzentraten macht dann Schwierigkeiten, wenn größere Vitamin A-Mengen neben Vitamin D vorhanden sind. Bei den untersuchten Proben handelte es sich um Fischleberölkonzentrate, die etwa 90000 I. E. Vitamin A neben 200000 I. E. Vitamin D in 1 g enthalten sollen. Es fiel auf, daß bei 4 verschiedenen Vitaminkonzentraten das Vitamin D nicht nachweisbar war. Die Frage, ob tatsächlich Vitamin D vorhanden war, hätte nur durch einen Tierversuch geklärt werden können. Die Möglichkeit einer Zersetzung von Vitamin D lag nahe, um so mehr, als wiederholt gezeigt werden konnte, daß Vitamin D in bestimmten Mischungen sehr instabil sein kann. Das Vitamin D war immer in der gleichen gelben Zone nachweisbar (Abb. 2), wobei aber die gelbe Farbe nicht durch Vitamin D verursacht wird, sondern durch Begleitstoffe, welche die Farbreaktion von Vitamin D aber nicht beeinflussen. Die gefundenen Vitamin D-Werte bei unzersetzten Konzentraten stimmten mit dem tatsächlichen Vitamin D-Gehalt weitgehend überein. Die Anwesenheit von Vitamin A stört nur dann die Vitamin D-Bestimmung, wenn das Chromatogramm schlecht entwickelt ist und die einzelnen Zonen nicht quantitativ voneinander getrennt werden können. Es kann dies durch die Untersuchung von Vitamin-Kapseln bewiesen werden, die bei Anwesenheit von 93000 I. E. Vitamin A in 1 g 56320 I. E. Vitamin D enthielten. Es bereitete keinerlei Schwierigkeiten, das Vitamin A vollständig vom Vitamin D chromatographisch abzutrennen. Bei der Untersuchung von Vitamin D-Präparaten ist noch darauf zu achten, in welcher Form (fest oder in Lösung) das Vitamin D dem Stoffgemisch zugegeben wurde und weiterhin, welche Lagerungsbedingungen eingehalten wurden (Luft- und Lichtausschluß). Das Vitamin D ist gegen Luft- und Lichteinfluß nicht so beständig, wie im einschlägigen Schrifttum behauptet wird. Gerade diese Beobachtung konnte durch einen Versuch mit „D-Citretten" erhärtet werden, die neben 35 I. E. Vitamin A 140 I. E. Vita-

Abb. 2. Farbe der Schichten im Tageslicht.

min D_3 enthalten sollten. In diesen konnte kein Vitamin D nachgewiesen werden. Modellversuche, welche mit der Tabletten-Grundsubstanz unter Zusatz einer bestimmten Menge Vitamin D durchgeführt wurden, bewiesen eindeutig, daß das Nichtauffinden des Vitamin D nicht an der Methode, sondern an dem Präparat lag, das weitgehend zersetzt war. Es wurde schon einmal über die Beobachtung berichtet, daß das Vitamin D, Cerealienmehlen zugesetzt, nach Ablauf einer bestimmten Zeit nicht mehr aufgefunden werden konnte. Setzt man z. B. der „Citretten"-Grundsubstanz eine bestimmte Menge Vitamin D in petrolätherischer Lösung zu und läßt diese Mischung 8 Tage lang im dunklen Exsiccator stehen, so sinkt der Vitamin D-Gehalt um 50 %. Dieser Verlust vermindert sich auf 30 %, wenn das Vitamin D als Milchzuckerverreibung zugegeben wird. Wird aber die Mischung unter Luftausschluß in N_2 aufbewahrt, so wird die gesamte Menge an Vitamin D gefunden. Daraus ist zu folgern, daß das Vitamin D den pharmazeutischen Präparaten in Substanz zugesetzt werden muß und daß die Präparate bei längerer Lagerung möglichst im Dunklen und in einer inerten Gasatmosphäre aufbewahrt werden sollen.

Vitamin D in Kindernährmitteln. Auch hier können Schwierigkeiten auftreten, wenn die Weizenmehle einen intensiv gefärbten unverseifbaren Rückstand liefern, der auf der Aluminiumoxydsäule haften bleibt. Die Trennung gelingt nicht immer vollständig und stellt daher eine erhebliche Fehlerquelle der Vitamin D-Bestimmung in diesen Erzeugnissen dar.

Die Schwierigkeiten beginnen schon mit der Entwicklung des Chromatogramms, da eine selektive Flüssigkeit zur Entwicklung nicht von vornherein angegeben werden kann und je nach dem Chromatogramm variiert werden muß. Die Zugabe von 0.25 % Methanol zum Petroläther-Benzolgemisch erweist sich zur Auftrennung der einzelnen Schichten meist als zu schwach und muß bis auf 3 % Methanol erhöht werden, um eine völlige Auftrennung zu erreichen. Oft ist es auch zweckmäßig, den Benzolanteil der Elutionsflüssigkeit um 10 —20 % zu erhöhen. Es muß aber hier vorsichtig gearbeitet werden, da sonst die Zonen verwaschen werden. Ferner muß bei der Auftrennung der einzelnen Zonen tunlichst auf Vollständigkeit der Trennung geachtet werden, was sehr schwierig bei solchen Weizenarten ist, die reich an Carotinoiden sind.

Ein guter Anhaltspunkt dafür, ob die Trennung von Begleitstoffen von Vitamin D vollständig ist, stellt die Reaktionslösung dar, die man über Nacht verschlossen im Reagensglas stehen läßt. Bleibt sie grün, so sind keine Begleitstoffe vorhanden und es liegt reines Vitamin D vor. Verfärbt sie sich aber nach rotviolett, so sind neben dem Vitamin D noch Vitamin A oder Carotinoide anwesend. Es wurden bei verschiedenen Proben Kindernährmittel die in Tab. 6 zusammengefaßten Werte erhalten:

In den Proben S A mit einem Durchschnittsgehalt von 51 μg und in den Proben S 62, 63 und 65 waren die Werte sehr gut reproduzierbar. Hier

Tabelle 6. *Vitamin D-Gehalt in Kindernährmitteln.*

Probe	Vitamin D µg/100 g	
	gefunden	berechnet
S A/1	55	50
S A/2	58	50
S A/3	42	50
S B/1	80	50
S B/2	65	50
S B/3	100	50
S B/4	97	50
S 36	88	50
S 37	94	50
S 33	85	50
S 34	101	50
S 38	140	50
S 41	11	50
S 55	34	50
S 62	46	50
S 63	47	50
S 65	59	50
S 67	68	50
S 70	88	50
S 75	76	50

lag ein einheitliches Grundmaterial vor. Auffallend sind dagegen bei den anderen Proben die zwischen 34 µg und 140 µg Vitamin D schwankenden Werte. Dies ist einmal auf das unterschiedliche Grundmaterial, zum anderen aber auf die nicht vollständig gelungene Trennung von Vitamin D von den Begleitstoffen zurückzuführen. Sehr deutlich wird dies bei der Probe S 41, bei der der Wert einer Blindprobe (ohne Vitamin D-Zusatz), die aus dem gleichen Grundmaterial bestand, berücksichtigt wurde. Der viel zu niedrige Wert wird auch hier durch die nicht vollständig erfolgte Abtrennung von Vitamin D bedingt. Es bereiten aber nicht alle Kindernährmittel diese Schwierigkeiten und es konnte bei der Untersuchung von Erzeugnissen anderer Herstellerfirmen gut reproduzierbare Werte erhalten werden, die mit den unabhängig gefundenen Werten der Betriebslaboratorien übereinstimmten.

Zusammenfassung.

Es wird an Hand der in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen über die Erfahrungen der Vitamin D-Bestimmung auf chemischem Wege berichtet, die bei der Überprüfung von pharmazeutischen Präparaten, Vitaminkonzentraten, Vollmilch, homogenisierter Milch und Kindernährmitteln gesammelt werden konnten.

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Straße 40.

Aus der Bayerischen Landesanstalt für Moorwirtschaft in München
(Direktor: Ministerialdirigent Dr. L. Schindler).

Die Bestimmung von Kalium und Ammonium mit Tetraphenylbornatrium [$(Ph)_4BNa$] in mineralsaurer Lösung und die Bestimmung beider Ionen in einem Arbeitsgang.

Von
M. Kohler*.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 5. Dezember 1952.)

G. Wittig und seine Mitarbeiter[1, 2, 3] haben zuerst das Tetraphenylborlithium und das Tetraphenylbornatrium dargestellt und auch sogleich erkannt, daß diese Verbindungen bessere Fällungsmittel für K-, Rb-, Cs- und NH_4-Ionen sind als die Überchlorsäure.

Ihre erste Analysenvorschrift[1] spricht von Fällung in neutraler Lösung bei 60—70° C, Filtration nach Erkalten durch Porzellanfilter A 1, Auswaschen mit destilliertem Wasser und Wägen nach 1stündiger Trocknung bei 120° C.

Raff und Brotz[1] fällen in schwach essigsaurer Lösung, anscheinend bei Zimmertemperatur. Ihre Angabe, daß die Bestimmung in Proben bis zu 100 mg Kalium durchgeführt wird, ist aber praktisch wegen zu hohen Reagensverbrauchs und zu großer Menge des Niederschlags nicht durchführbar. Sie finden, daß Li- und Na-Ionen auch in großem Überschuß nicht stören. Bei Gegenwart von Erdalkalien wählen sie entweder Fällung bei 70° C mit langsamer Abkühlung oder sie fällen zuerst mit Na_2CO_3 die Erdalkalien als Carbonate aus, schlagen in dieser Lösung das Kalium mit $(Ph)_4BNa$ nieder und säuern darauf mit Essigsäure an, wodurch sich der Carbonatniederschlag wieder auflöst und die eingeschlossenen Reste von K-Ionen zur vollständigen Fällung frei werden.

H. Flaschka[5] übertrug das Verfahren ins Mikrogravimetrische, wobei ihn das Haften des Niederschlages an der Glaswand, seine Neigung zum Kriechen sowie die schwere Filtrierbarkeit, wenn man bei Zimmertemperatur fällt, sehr störten. Er fällt und filtriert deshalb bei 60—70° C in essigsaurer Lösung im Emich-Schwarz-Bergkamp-Filterbecher. Der Autor beabsichtigt, die Möglichkeit der Maskierung größerer Mengen von

* Dem Leiter der Chemischen Abteilung, Herrn Reg.-Rat Dr. J. Schwaibold, danke ich für die Übertragung dieser Arbeit.

Erdalkalien und eines großen Teiles der Schwermetallsalze mit Äthylendiamintetraessigsäure zu versuchen und so K ohne vorherige Trennungsoperationen zu bestimmen.

Gleichfalls in essigsaurer Lösung bei 60—70° C arbeiten H. W. Spier[6] und R. Schober mit A. Fricker[7], ferner W. Rüdorff und H. Zannier[8], nach denen mit Essigsäure oder Na-Acetat auf p_H 5 -6 einzustellen ist, da in stärker saurer Lösung, etwa p_H 3, Zersetzung des $(Ph)_4BNa$ eintreten soll. Rüdorff und Zannier finden, daß in schwach essigsaurer Lösung größere Mengen von Al^{3+}- und Cr^{3+}-Ionen nicht stören und Fe^{3+}-Ionen sich durch Zugabe von NaF unschädlich machen lassen. Die schwere Filtrierbarkeit des Niederschlags beheben sie durch Zusatz einiger Tropfen einer verdünnten $AlCl_3$-Lösung und können dann durch Filterpapier Schleicher & Schüll 595 filtrieren.

Im Laufe der eigenen Untersuchungen über die praktische Anwendbarkeit dieser Methode wurde zusammenfassend folgendes gefunden:

1. daß es einfacher und besser ist, bei gewöhnlicher Temperatur statt in der Hitze zu arbeiten,
2. daß man am besten in 0,1 n mineralsaurer Lösung fällt,
3. daß eine Reinigung des Tetraphenylbornatriums erforderlich ist,
4. daß die Löslichkeit von $(Ph)_4BK$ größer ist als Raff und Brotz[1] angeben,
5. daß man Ammoniumsalze nicht vorher abrauchen muß, sondern mitfällen und in einfachster Weise neben Kalium bestimmen kann.

1. Fällung bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn man Tetraphenylbornatriumlösung auf 100° C erhitzt, so färbt sie sich gelblich und hat sich zum großen Teil zersetzt. Schon bei 60 –70°C, der bisher gebräuchlichen Fällungstemperatur, tritt häufig dasselbe ein. Die Fällung bei Zimmertemperatur ergab schon bei den ersten Versuchen bessere Resultate als die in der Wärme.

2. Fällung in 0,1 n mineralsaurer Lösung.

Die Ausfällung in essigsaurer Lösung bei p_H 5—6 würde die praktische Anwendbarkeit der Methode stark behindern, weil unter anderem Al^{3+}-, Fe^{3+}- und PO_4^{3-}-Ionen häufig stören würden. Man kann ja daran denken, wie es schon vorgeschlagen wurde, mit NaF, Äthylendiamintetraessigsäure, Na-Hexametaphosphat, Natriumcitrat usw. die Störelemente auszuschalten. Diese Schwierigkeiten können beseitigt werden, da sich die Fällung in 0,1 n mineralsaurer Lösung als durchführbar erwies.

Nach der oben zitierten Angabe von Rüdorff und Zannier[8] sollte ein p_H-Wert von 5—6 eingehalten werden, da bei p_H 3 bereits Zersetzung von $(Ph)_4BNa$ eintrete. Wittig hatte zuerst in neutraler Lösung gearbeitet, alle späteren Autoren in essigsaurer. Wittig schrieb allerdings

schon in seinem ersten Bericht[1]: „Der beim Ansäuern unseres Komplexes $(Ph)_4$ BLi entstehende Tetraphenylborwasserstoff $(Ph)_4BH$ ist in der Kälte über längere Zeit hin haltbar, was daraus folgt, daß die gesamte vorgelegte Säure wieder zurücktitrieren ist. Erst nach 20 min langem Erwärmen seiner wäßrigen Lösung auf etwa 80° C ist er zersetzt, da nur die Säuremenge zurücktitriert wird, die um das sonst freiwerdende Äquivalent LiOH vermindert ist:

$$(Ph)_4BLi + HCl \rightarrow (Ph)_3B + LiCl + (Ph)H.“$$

Auch Wittig und Raff[3] bemerken: „Während sich $(Ph)_4BNa$ in salzsaurer Lösung bei 80° C zersetzt . . .“, sie sind aber trotzdem bei der essigsauren Lösung zur Fällung in der Wärme geblieben.

Bei den eigenen Versuchen mit K_2SO_4-Lösung wurden in 0,1 n mineralsaurer Lösung im Mittel 100% der K-Ionen im Niederschlag wiedergefunden, in 0,5 n salzsaurer Lösung 92,3% und in 5%iger = 1,35 n salzsaurer Lösung 76,0%. Man kann also in 0,1 n mineralsaurer Lösung arbeiten, ohne diese Konzentration streng einhalten zu müssen. Die Fällung wird bei Zimmertemperatur vorgenommen und spätestens 1,5 Std, am besten weniger als 1 Std nach der Fällung wird filtriert. Nach längerem Stehen trübt sich nämlich die Lösung infolge der Zersetzung des überschüssigen $(Ph)_4BNa$. Man kann schon wenige Minuten nach der Fällung filtrieren.

Abb. 1. Tetraphenylborkalium aus 0,1 n salzsaurer Lösung. Vergr. 225fach.

Die Lösung kann 0,1 n salzsauer, 0,1 n salpetersauer oder 0,1 n schwefelsauer sein. Meist wird man in salzsaurer Lösung arbeiten, damit sich keine unlöslichen Sulfate bilden können. Der Säuregrad ist mit 1 ml konzentrierter Salzsäure für 100 ml einstellbar.

Wie unten angeführte Beleganalysen zeigen, stören dabei weder Mg-, Ca-, Al-, Fe^{II}-, Fe^{III}-, Co-, Ni-, Mn-, Cu^{II}- noch SO_4- und PO_4-Ionen. Außer Rb und Cs wurde bis jetzt nur das gleichfalls selten und nur in Spuren vorkommende Hg als störend bestätigt. $(Ph)_4BNa$ ist also ein spezifisches und geradezu ideales Fällungsmittel für K- und NH_4-Ionen bei Zimmertemperatur in 0,1 n mineralsaurer Lösung.

Das Arbeiten in 0,1 n mineralsaurer Lösung bringt noch den großen Vorteil, daß die Fällung grob kristallin ist, sich rasch absetzt und daß die Filtration sehr schnell vonstatten geht, sei es durch Filtrierpapier

Schleicher & Schüll 595, sei es durch Porzellanfiltertiegel A 1 oder A 2 oder Glasfiltertiegel 10 G 3 oder 10 G 4. Der Niederschlag haftet weder an der Glaswand, noch kriecht er viel, er läßt sich leicht, rasch und vollständig mit der Spritzflasche mit wenig Waschflüssigkeit aus dem Becherglas herausspülen.

Die Kristallform des Niederschlages aus 0,1 n salzsaurer Lösung zeigt Abb. 1.

3. Reinigung des Tetraphenylbornatriums.

Eine Reinigung des Tetraphenylbornatriums oder „Kalignost", wie es von der Herstellerfirma Chem.-pharm. Fabrik Heyl & Co. in Hildesheim benannt wurde, läßt sich leider nicht umgehen, wenn man genaue Ergebnisse verlangt. Unmittelbar nach der Auflösung des $(Ph)_4BNa$ in destilliertem Wasser tritt eine Trübung ein und diese führt schnell oder auch langsamer zur Zersetzung der Lösung. Alle in den Kalignost-Merkblättern der Firma Heyl & Co. angeführten Mittel führten nicht zum Ziel, auch nicht Tierkohle, mehrere Aktivkohlen, Kieselgur natur und mit HCl gereinigt, Al_2O_3 nach Brockmann. Schließlich aber fand sich das richtige Reinigungsmittel in *Aluminiumhydroxyd reinst alkalifrei von Merk*, mit dem man klare und beständige Lösungen bekommt. Die einfache und schnelle Herstellung der Kalignostlösung wird im praktischen Teil dieser Arbeit behandelt.

4. Über die Löslichkeit von $(Ph)_4BK$.

Beim Fällen von 0,25 mg K_2O mit Kalignost in 50 ml Volumen entstand weder in 0,1 n mineralsaurer noch in neutraler Lösung ein Niederschlag, wohl aber, wenn das Volumen 20 ml betrug. Bei 0.5 mg K_2O/50 ml gab es nur eine geringe Fällung, bei 1,00 mg K_2O war die Fällung meist fast quantitativ, von 2,00 mg K_2O an immer quantitativ. Voraussetzung dafür ist, daß man ein Waschwasser nimmt, das mit $(Ph)_4BK$ gesättigt ist. Flaschka[5] hat dies bei seinen mikrogravimetrischen Bestimmungen zuerst festgestellt. Das wäre aber nicht nötig, wenn die Löslichkeit wirklich nur 4 μg/100 ml betrüge. Bei Auswaschen mit destilliertem Wasser stellte ich Gewichtsabnahmen von 0,6—0,9 mg fest. Die Angaben von Raff und Brotz[4] über die Löslichkeit des $(Ph)_4BK$ stimmen mit diesen Befunden nicht überein. Raff und Brotz[4] schreiben in ihrem Löslichkeitsvergleich zwischen AgCl und $(Ph)_4BK$: „Bei einer bestimmten Verdünnung erschien bei der mit Silbernitrat versetzten Probe gerade noch die Andeutung einer Opalescenz, während beim Versetzen mit $(Ph)_4BLi$-Lösung noch bei Verdünnung um eine weitere Zehnerpotenz eine deutliche Trübung auftrat. Bei weiterer Verdünnung um eine Zehnerpotenz blieb die Probe auch auf Zusatz von $(Ph)_4BLi$ vollkommen klar."

Zum Vergleich wurde eine Reihe mit 0,5 mg K_2O, 0,25 mg K_2O, 0,1 mg K_2O, 0,05 mg K_2O und 0,00 mg K_2O angesetzt und mit destilliertem

Wasser jeweils auf 40 ml aufgefüllt. Dann wurden je 10 ml einer mit Aluminiumhydroxyd (reinst alkalifrei Merck) gereinigten 0,6%igen Kalignostlösung zugesetzt. Ein geringer Niederschlag wurde nur bei 0,5 mg K_2O erhalten, die übrigen Proben zeigten nach 2—10 sec eine gleichmäßig starke Trübung einschließlich der Probe, die überhaupt kein K enthielt.

In einer weiteren Reihe, bei der auch das Kaliumsalz in mit Aluminiumhydroxyd behandeltem, „pyrogen"freiem Wasser gelöst, mit ebensolchem auf 40 ml aufgefüllt und mit 10 ml mit Aluminiumhydroxyd gereinigter 0,6%iger Kalignostlösung gefällt wurde, ergab die Probe mit 0,5 mg K_2O nach einigen Sekunden eine Trübung und einen Niederschlag, während alle übrigen Proben nach 1 Std noch klar waren.

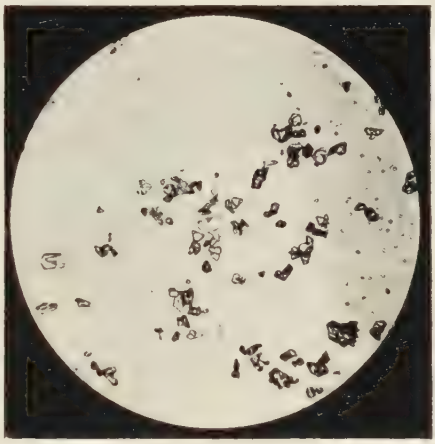

Abb. 2. Tetraphenylborkalium aus neutraler Lösung. Vergr. 225fach.

Das „pyrogene" destillierte Wasser verursacht also nicht allein die Trübung, da die Lösung von Kalignost in mit Aluminiumhydroxyd behandeltem Wasser die gleiche Trübung zeigt, wie in gewöhnlichem destilliertem Wasser.

So sind also $(Ph)_4BNa$ und das destillierte Wasser in gleicher Weise die Ursachen für die Trübung und die Instabilität der Lösungen. Die Angabe einer Löslichkeit von weniger als 4 μg 100 ml läßt sich also nicht aufrecht erhalten. Dies wird auch durch neue Angaben von Rüdorff und Zannier[9] über das Löslichkeitsprodukt von $(Ph)_4BK$ bestätigt.

Der Niederschlag von $(Ph)_4BK$ wie der von $(Ph)_4BNH_4$ aus gereinigter Substanz zeigt von vornherein einen ausgeprägt kristallinen Charakter, auch aus neutraler Lösung gefällt (siehe Abb. 2). Die Kristalle schießen aus der Lösung an, setzen sich rasch ab und sind ganz ungeeignet für nephelometrische Bestimmung, abgesehen davon, daß bereits 0,25 mg K_2O keine Fällung mehr geben.

5. Bestimmung von K- und NH_4-Ionen in der gleichen Fällung.

Die meisten bisherigen Bearbeiter geben an, man müsse die NH_4-Ionen entfernen, bevor man Kalium mit Kalignost fällt. Die von Wittig[2] vorgeschlagenen Wege sind in unserem Falle verhältnismäßig umständlich. Zuletzt fand sich ein höchst einfaches und schnelles Verfahren, beide Ionen in derselben Fällung zu bestimmen. Sowohl $(Ph)_4BK$ wie

$(Ph)_3BNH_3$ lösen sich leicht in Aceton. Versetzt man nun die acetonische Lösung mit verdünnter Natronlauge und treibt auf dem Wasserbad das Aceton ab, so nimmt das Aceton das Ammoniak vollständig mit und $(Ph)_4BK$ bleibt allein zurück.

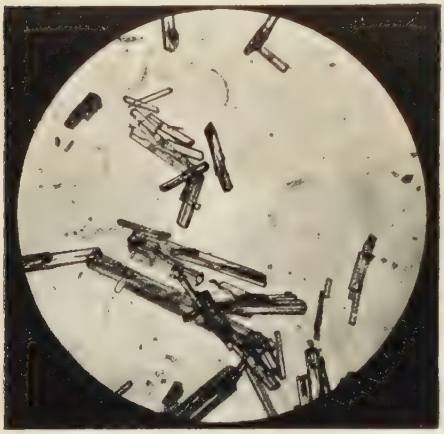

Abb. 3. Tetraphenylborkalium aus aceton-alkalischer Lösung. Vergr. 225fach.

Dieses aus alkalischer Lösung auskristallisierte $(Ph)_4BK$ zeigt wieder ein ganz anderes Kristallbild (siehe Abb. 3).

Praktischer Teil.

Methodik und Ergebnisse.

1. Herstellung der Kalignostlösung.

Zur Herstellung einer 0,6%igen Kalignostlösung löst man 1,5 g Kalignost = $(Ph)_4BNa$ in 250 ml dest. Wasser unter Umrühren. Dabei entsteht eine mehr oder weniger trübe Lösung. Dazu fügt man 0,5—1 g Aluminiumhydroxyd (reinst alkalifrei, Merck) zu, rührt 5 min um und filtriert durch Filtrierpapier Schleicher & Schüll 595, wobei die ersten 20 ml des Durchlaufs gesondert aufgefangen und entweder verworfen oder nochmals aufs Filter gegeben werden. Die Lösung ist und bleibt klar. Es ist zweckmäßig, nur einen Vorrat an Lösung für einige Tage herzustellen.

2. Herstellung der Waschflüssigkeit.

Man fällt aus einer 0,1 n mineralsauren Lösung von etwa 0,1 g eines analysenreinen Kaliumsalzes mit obiger 0,6%igen Kalignostlösung das $(Ph)_4BK$. Dabei läßt man die Kalignostlösung aus einer Pipette unter Umschwenken des Becherglases zufließen. Man saugt den Niederschlag nach einigen Minuten durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit dest. Wasser aus und trocknet den nicht sofort verwendeten Teil bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über $CaCl_2$ oder Blaugel für späteren Gebrauch.

Zur Herstellung der Waschflüssigkeit fügt man zu 250 ml dest. Wasser 20—30 mg von kalt gewonnenem $(Ph)_4BK$, schüttelt ½ Std, fügt 0,5—1 g Aluminiumhydroxyd (reinst alkalifrei, Merck) hinzu, rührt einige Minuten um und filtriert darauf durch Schleicher & Schüll-Filter 595, wobei man die ersten 20 ml des Durchlaufs gesondert auffängt und entweder verwirft oder wieder aufs Filter zurückgibt.

Dieses Verfahren wurde durch die Beobachtung veranlaßt, daß $(Ph)_4BK$-Niederschläge, die längere Zeit auf 120° C erhitzt worden waren, zwar dem Gewicht nach unverändert geblieben sind, aber nach dem Schütteln mit Wasser beim Filtrieren auf dem Filter eine ziemlich gelbe Farbe zeigten und das Filtrat sich nicht als geeignetes Waschwasser erwies. Längeres Aufbewahren der Waschflüssigkeit ist zu vermeiden.

3. Arbeitsweise bei reinen Kaliumsalzlösungen.

Für diese Versuche wurde eine Lösung verwendet, die 0,5 mg K_2O/ml enthielt, und zur Ausfällung auf 5 mg K_2O 10 ml der 0,6%igen Kalignostlösung genommen.

Von der Kalisalzlösung wurde die entsprechende Anzahl von Millilitern in ein 250 ml-Becherglas gebracht, dazu soviel Wasser, daß bei Gehalten bis zu 5 mg K_2O das Volumen etwa 40 ml betrug, dann wurden 0,5 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt und darauf aus einer Pipette 10 ml der 0,6%igen Kalignostlösung unter Umschwenken des Becherglases zufließen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde nach einigen Minuten bis zu 1 Std durch einen Porzellanfiltertiegel A 1 oder A 2 oder durch Glasfiltertiegel 10 G 4 oder 10 G 3 filtriert, mit der Waschflüssigkeit in kleinen Portionen gut ausgewaschen, im Trockenschrank bei 105° C 30 min lang getrocknet, im Exsiccator abgekühlt und gewogen.

Bei 10 mg K_2O = 20 ml Lösung wurden 10 ml dest. Wasser, 0,5 ml konz. Salzsäure und 20 ml Kalignostlösung genommen, bei 20 mg K_2O = 40 ml Lösung 20 ml dest. Wasser, 1 ml konz. Salzsäure und 40 ml Kalignostlösung. Der Faktor für K_2O ist 0,13143; $\log f = 11871$. — Das Ergebnis zeigt Tab. 1.

Tabelle 1. *Reine Kaliumsalzlösung.*

Gegeben mg K_2O	Gefunden mg $(Ph)_4BK$	Entsprechend mg K_2O	Prozent des Gegebenen
0,25	0,0	0,0	0
0,25	0,0	0,0	0
0,50	0,8	0,10	20
0,50	1,15	0,15	30
1,00	7,45	0,98	98
1,00	7,40	0,97	97
2,00	15,35	2,02	101
2,00	15,15	1,99	99,5
3,00	22,75	2,99	99,7
3,00	22,95	3,02	100,7
5,00	37,9	4,98	99,6
5,00	37,9	4,98	99,6
10,00	76,5	10,05	100,5
10,00	76,1	10,00	100,0
20,00	152,75	20,08	100,4
20,00	152,0	19,98	99,9

Von 2 mg K_2O an ist die Fällung des K-Ions auf diesem Wege quantitativ.

Die quantitative Fällung kann auch auf kleinere Mengen ausgedehnt werden, wenn man z. B. 3,00 oder 5,00 mg K_2O zugibt, fällt und vom Ergebnis wieder die 3,00 oder 5,00 mg abzieht.

4. Fällung aus Kaliumsalzlösung mit Zusätzen.

Die gleiche Reihe in 0,1 n salzsaurer Lösung wurde ausgeführt mit Zusätzen, entsprechend 100 mg CaO/50 ml als Nitrat, 40 mg Al_2O_3/50 ml als Sulfat, 75 mg Fe_2O_3/50 ml als Chlorid, 16 mg CuO/50 ml als Sulfat, 40 mg MgO/50 ml als Sulfat, 15 mg P_2O_5/50 ml als Na-Phosphat, 15 mg Na_2O/50 ml als Na-Phosphat.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Kaliumsalzlösung mit Zusätzen.*

Gegeben mg K_2O	Gefunden mg $(Ph)_4BK$	Entsprechend mg K_2O	Prozent des Gegebenen
1,00	6,7	0,88	88
2,00	15,15	1,99	99,5
3,00	23,0	3,02	100,7
5,00	37,7	4,96	99,2
10,00	76,5	10,05	100,5
20,00	152,6	20,06	100,3

Auch hier erhält man also quantitative Ergebnisse von 2,00 mg K_2O an; bei kleineren Mengen verfährt man so, daß man z. B. 3,00 mg K_2O hinzufügt, fällt und vom Ergebnis wieder die 3,00 mg abzieht.

Da Rüdorff[8] auch auf Reaktionen des Tetrapenhylbor-Komplexes mit Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+} hinweist, wurden Versuche mit Zusätzen dieser Elemente durchgeführt, die ergaben, daß dabei keine Störung erfolgt (Tab. 3). Die Lösung enthielt neben Kalium 0,1 g Kobaltnitrat. 0,1 g Mangansulfat, 0,1 g Nickelsulfat, 0,1 g Ferrosulfat.

Tabelle 3. *Kaliumsalzlösung mit anderen Zusätzen.*

Gegeben mg K_2O	Gefunden mg $(Ph)_4BK$	Entsprechend mg K_2O	Prozent des Gegebenen
5,00	38,15	5,02	100,4

5. Fällung aus reiner Ammoniumsalzlösung.

Die NH_4-Fällung wurde wie die Kaliumsalzfällung in 0,1 n mineralsaurer Lösung bei Zimmertemperatur durchgeführt, jedoch mit einer Waschflüssigkeit, die mit $(Ph)_4BNH_4$ gesättigt war.

Der Faktor für N beträgt 0,041543; log f 61841.

Auf 5 mg N wurden 30 ml 0,6%ige Kalignostlösung verwendet. Es erfolgte quantitative Ausfällung (Tabelle 4).

Tabelle 4. *Reine Ammoniumsalzlösung.*

Gegeben mg N	Gefunden mg $(Ph)_4BNH_4$	Entsprechend mg N	Prozent des Gegebenen
2,00	47,8	1,985	99,2
2,00	47,95	1,992	99,6
5,00	120,72	5,015	100,3
5,00	120,15	4,995	99,9

6. Bestimmung von K- und NH_4-Ion in der gleichen Fällung.

Beide Ionen werden gemeinsam gefällt, gewaschen, getrocknet und gewogen, so daß man ihr Gesamtgewicht erfährt. Darauf wird der Niederschlag auf der Saugflasche aus dem Porzellanfiltertiegel mit 10—20 ml Aceton gelöst und unter Nachwaschen mit Aceton quantitativ in ein untergestelltes Reagensglas filtriert. Der Inhalt des Reagensglases wird unter Nachspülen mit Aceton restlos in ein 250 ml-Becherglas gebracht. Nach Zusatz von 20 ml einer 2,5%igen Natronlauge aus

analysenreinem NaOH wird das Aceton auf dem siedenden Wasserbad vertrieben. Mit dem Aceton wird das Ammoniak entfernt. Wenn das Aceton fast verdampft ist, erscheinen die Kristalle von $(Ph)_4BK$ wieder. Das Ende des Abdunstens ist sehr leicht an der Wand des Becherglases zu erkennen, die als Rückflußkühler wirkt und Wellen und Kräuselungen zeigt, solange noch Aceton verdunstet. Dann kühlt man die Lösung in kaltem Wasser ab und filtriert sie durch einen 10 G 3-Glasfiltertiegel, wäscht nach, trocknet bei 105° C und wägt das $(Ph)_4BK$. Aus dem Gewicht ergibt sich K_2O. Zieht man das Gewicht des $(Ph)_4BK$-Niederschlages von dem des Gesamtniederschlages ab, so kommt man zum Gewicht der $(Ph)_4BNH_4$-Fällung und daraus zum N-Gehalt.

Die quantitativen Ergebnisse gehen aus Tabelle 5 hervor.

Tabelle 5. *K- und NH_4-Ion in der gleichen Fällung.*

Gegeben		Gesamt-niederschlag mg	Gefunden			Berechnet		
N mg	K_2O mg		$(Ph)_4BK$ mg	K_2O mg	%	$(Ph)_4BNH_4$ mg	N mg	%
2,00	5,00	86,6	38,2	5,02	100,4	48,4	2,01	100,5
2,00	5,00	86,3	38,0	4,995	99,9	48,3	2,01	100,5
5,00	10,00	195,8	76,4	10,04	100,4	119,4	4,96	99,2
5,00	10,00	196,2	75,8	9,96	99,6	120,4	5,00	100,0

Die gemeinsame Bestimmung beider Ionen ist also quantitativ möglich. Wegen ihrer leichten und sicheren Durchführbarkeit wird diese Kaliumbestimmung weitgehend mit großer Arbeits- und Zeitersparnis an Stelle der bisherigen Methoden benutzt und auch die Ammoniumbestimmung in vielen Fällen aus den gleichen Gründen angewandt werden können.

Zusammenfassung.

Das von G. Wittig dargestellte Tetraphenylbornatrium ist in der Kälte in 0,1 n mineralsaurer Lösung ein spezifisches Fällungsmittel für K- und NH_4-Ionen.

Im Gegensatz zur Überchlorsäurefällung stören weder Mg, Ca, Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Co, Ni, Mn, Cu noch SO_4^{-2} und PO_4^{-3}; nur Hg^{II}, ebenso wie Rb und Cs müssen vorher entfernt werden, die aber alle wegen der Seltenheit ihres Vorkommens oder ihrer relativ geringen Konzentrationen kaum je als störende Stoffe in Frage kommen werden.

Die Umrechnungsfaktoren für K_2O und besonders für N sind mit 0,13143 und 0,04154 außerordentlich günstig.

Die Reinigung des Fällungsmittels wird angegeben.

Ein Verfahren wird beschrieben, K- und NH_4-Ionen in der gleichen Fällung zu bestimmen.

K- und NH_4-Analysen sind nach dieser Methode schnell, einfach und genau auszuführen.

Die Löslichkeit des $(Ph)_4BK$-Niederschlags wird diskutiert.

Über die Anwendung der Methode auf die Analyse von Handelsdüngemitteln wird anderwärts berichtet, ihre Anwendbarkeit auf die Boden- und Pflanzenanalyse wird das Thema einer weiteren Arbeit sein.

Die Abbildungen verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Frl. Dr. Hohenstatter.

Literatur.

[1] Wittig, G., G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff: Liebigs Ann. **563**, 114, 118, 126 (1949); vgl. a. [4]. — [2] Wittig, G.: Angew. Chem. **62**, 231 (1950). — [3] Wittig, G., u. P. Raff: Liebigs Ann. **573**, 195 (1950). — [4] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — [5] Flaschka, H.: diese Z. **136**, 99 (1952). — [6] Spier, H. W.: Biochem. Z. **322**, 467 (1952). — [7] Schober, R., u. A. Fricker: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 107 (1952). — [8] Rüdorff, W., u. H. Zannier: diese Z. **137**, 1 (1952). — [9] Rüdorff, W., u. H. Zannier: Angew. Chem. **64**, 613 (1952).

Dr. Martin Kohler, München 23, Königinstraße 36, II.

Aus dem Institut für Anorganische Chemische Technologie an der Technischen Hochschule Wien.

Borbestimmungen in Aluminium-Borlegierungen.

Von

E. Eipeltauer und G. Jangg.

Mit 9 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. November 1952.)

Bei der Herstellung von reinsten Aluminium-Borvorlegierungen durch Überleiten von gasförmigem Bortrichlorid über geschmolzenes Aluminium[1] sowie bei Untersuchungen von borhaltigen Kupfer-Aluminiumlegierungen traten bei analytischen Borbestimmungen beträchtliche Schwierigkeiten auf.

An und für sich ist die Bestimmung von Bor nach seiner Überführung in Borsäure und Zusatz von Mannit durch acidimetrische Titration der nun vorhandenen Mannitborsäure einfach. Begleitstoffe, die im p_H-Bereich der Mannitborsäuretitration ebenfalls Natronlauge verbrauchen, stören die Titration, z. B. schwache Säuren und Basen und viele Metallsalze. Diese Begleitstoffe müssen vor der Titration entfernt oder ihr Einfluß muß ausgeschaltet werden. So stören auch Aluminiumsalze durch Übergang in Hydroxyd und Aluminat unter Natronlaugenverbrauch.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die geeignetste Analysenmethode für die Bestimmung von geringen Bormengen neben viel Aluminium zu ermitteln.

Für die Bestimmung von Bor neben Aluminium auf titrimetrischem Weg sind folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1. Das Aluminium wird vor der Bortitration in einen löslichen Komplex übergeführt.

2. Die Titration des Bors erfolgt ohne Ausscheidung oder Komplexbindung des Aluminiums.

3. Man trennt Bor von Aluminium durch Destillation und titriert das Bor im Destillat.

4. Man sucht eine Abtrennung des Bors zu erreichen, indem man es in eine geeignete Fällungsform überführt.

5. Das Aluminium wird in einer geeigneten Fällungsform vor der Bortitration abgeschieden.

Von den für Borsäure üblichen Fällungsmitteln können die meisten bei Gegenwart von Metallsalzen nicht mit Erfolg verwendet werden. Dies gilt z. B. für $Ca(OH_2)$, $Ba(OH)_2$ oder KF. Einzig die Fällungsform als Bariumborotartrat in ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht.

1. Titration von Borsäure in Gegenwart eines löslichen Aluminiumkomplexes.

Wenn es gelingt, das Aluminium durch Komplexbindung in eine starke Säure zu verwandeln und die Bildung von Hydroxyd und Aluminat zu verhindern, dann kann die Borsäure in Gegenwart des Aluminiums titriert werden.

Die folgenden Kurven (Abb. 1) sind potentiometrische Titrationskurven. Bei ihrer Ermittlung zeigte sich, daß wohl die Bildung des Aluminiumhydroxyds unterbleibt, sich jedoch ein deutlicher Sprung er-

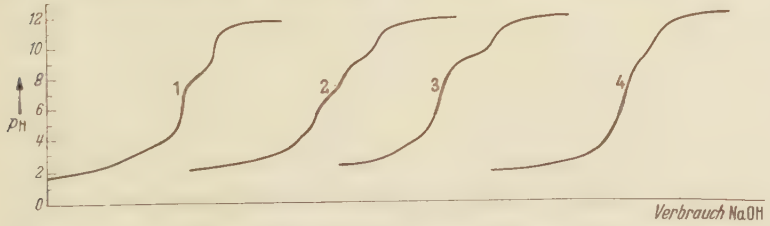

Abb. 1. Aluminium komplex gebunden mit: Oxalsäure (Kurve 1), Weinsäure (Kurve 2), Citronensäure (Kurve 3), Sulfosalicylsäure (Kurve 4).

gibt, der einer Aluminat- oder einer ebenfalls Natronlauge verbrauchenden Verbindung entspricht. Ausschlaggebend jedoch für die Unmöglichkeit der Verwendung von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Sulfosalicylsäure zur Maskierung des Aluminiums ist der flache Kurvenverlauf bei sämtlichen Kurven im Gebiet von p_H 8, dem Umschlagspunkt

und Titrationsendpunkt der Mannitborsäure. Die Überlagerung der Kurven des Aluminiumkomplexes und der Mannitborsäure lassen den Endpunkt der Titration nicht erkennen.

2. Titration der Mannitborsäure ohne Abscheidung oder Komplexbindung des Aluminiums.

a) Fällung des Aluminiums mit Natronlauge.

Den Neutralisationskurven des Aluminiums und der Borsäure nach zu schließen (Abb. 2, Kurve 5 u. 6) müßte eine Titration der Borsäure in Gegenwart von Aluminium möglich sein.

Kurve 6 hat einen scharfen Sprung im p_H-Bereich 6—8. Setzt man also NaOH bis zu p_H 6,2 zu, dann ist das Aluminium vollkommen als Hydroxyd gefällt und die Borsäure entsprechend der Kurve 5 noch fast

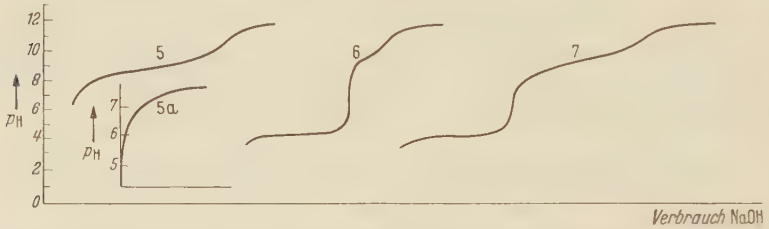

Abb. 2. Titrationskurven von Borsäure (Kurven 5 und 5a), Aluminiumchlorid (Kurve 6), Aluminiumchlorid + Borsäure (Kurve 7).

völlig unneutralisiert. Da das Aluminium bis zu p_H 8 keine Natronlauge verbraucht, kann nach Zusatz einer genügenden Menge Mannit bis zum Umschlagspunkt der Mannitborsäure weitertitriert werden. Der Bruchteil der Borsäure, der bei p_H 6,2 (s. Abb. 2, Kurve 5a) schon neutralisiert ist, kann durch Versuche ermittelt und dem Laugenverbrauch für die Mannitborsäure zugerechnet werden.

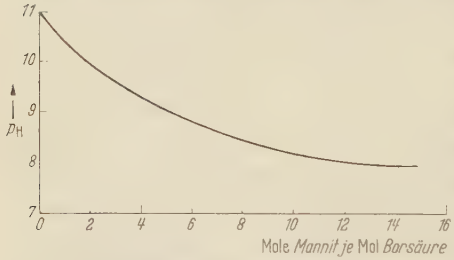

Abb. 3. Umschlags-p_H der Mannitborsäure mit steigenden Mengen Mannit (0,02 m H_3BO_3, 20° C).

Für die exakte Titration der Mannitborsäure neben Aluminiumhydroxyd ist ein bestimmter Mindestzusatz von Mannit erforderlich, um den p_H-Wert des Umschlagpunktes der Mannitborsäure wenigstens auf 8 zu senken (s. Abb. 3). Andererseits ist zu beachten, daß ein ganz beträchtlicher Teil des zugesetzten Mannits, wie wir weiter unten sehen werden, bei Gegenwart von Aluminium unwirksam wird.

Bei Verwendung einer 0,025 m Borsäurelösung und Zusatz von 13 Molen Mannit je Mol Borsäure konnten in allen Fällen die einpipet-

tierten Borsäuremengen, auch bei Gegenwart von größeren Mengen von Aluminium, durch potentiometrische Titration wieder erhalten werden. Die Mindestzusätze von Mannit hängen jedoch sehr von der Borsäurekonzentration ab.

Entsprechend der Gleichung:

$$K = \frac{c_{\text{Mannit}} \cdot c_{\text{Borsäure}}}{c_{\text{Mannitborsäure}}}$$

müssen bei kleiner werdenden Borsäurekonzentrationen stark steigende Mengen Mannit zugesetzt werden, um dieselbe Aciditätssteigerung zu erhalten. Man muß daher in möglichst konzentrierten Lösungen arbeiten (nicht unter 0,05 m), was jedoch z. B. in Aluminium-Borlegierungen mit geringen Borgehalten wegen der großen Aluminiummengen schwierig ist.

Die gegenseitige Beeinflussung von Aluminium und Mannit ist aus den Kurven 9, 10, 11 (Abb. 4) deutlich erkennbar. Bei Gegenwart von

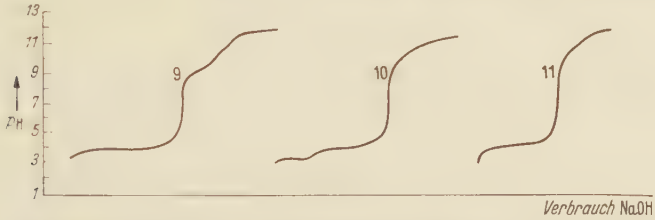

Abb. 4. Titrationskurven von 0,01 m Aluminiumchloridlösungen: ohne Mannit (Kurve 9), 5 Mole Mannit je Mol Aluminiumchlorid (Kurve 10), ½ Mol Mannit je Mol Aluminiumchlorid (Kurve 11).

reichlich Mannit wird anscheinend zu einem geringen Teil eine stärker saure Komplexverbindung gebildet, die bei p_H 3,3 neutralisiert wird. Weiterhin tritt der Aluminatsprung nicht mehr deutlich auf. Bei geringen Zusätzen von Mannit findet man keine erkennbare Komplexbildung (s. Kurve 11).

Für die Titration der Mannitborsäure ist von Wichtigkeit, daß ein Teil des Mannits der Komplexbildung mit der Borsäure entzogen wird. Daß es sich um erhebliche Mengen handelt, ist aus der Abb. 5 deutlich ersichtlich. Die Verschiebung der Kurven 13 und 14 gegen alkalische Bereiche ist erheblich. Selbst bei einer Aluminiumchloridkonzentration von 0,003 Mol/Liter ist der Effekt noch deutlich erkennbar (Kurve 14).

Nachdem weitere Versuche ergeben haben, daß diese Verschiebung nicht auf den fremdionigen Zusatz zurückzuführen ist, der die Dissoziation der mittelstarken Mannitborsäure unter Umständen zurückdrängen könnte, ist vor allem die Möglichkeit der Bildung einer Komplex- bzw. Adhäsionsverbindung zwischen der Aluminiumverbindung und dem Mannit in Betracht zu ziehen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Titrationsreihen zeigten, daß bei Vorlage einer bestimmten Menge an Borsäure und Zusatz von genügend

Mannit der Laugenverbrauch sowohl ohne wie auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid verschiedener Konzentration stets derselbe ist. Daraus folgt, daß das ausfallende Aluminiumhydroxyd keine Borsäure mitreißt und der Titration entzieht.

Wenn aber auch die Fehler bei den einzelnen Titrationen gering sind, so hat doch die Methode der Titration von Borsäure in Gegenwart von

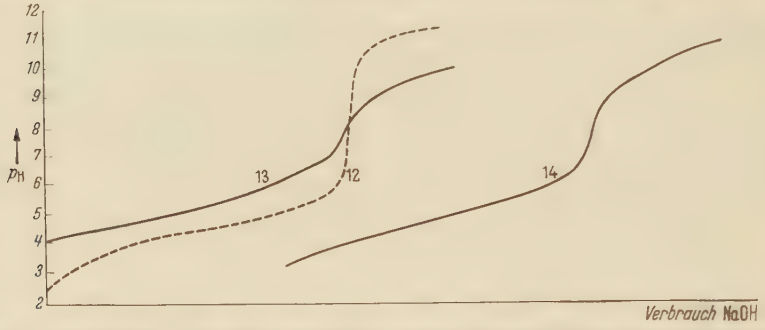

Abb. 5. Verschiebung der Borsäure-Mannitkurve durch Aluminium. Gleiche Konzentrationen an Borsäure und Mannit (0,02 m H_3BO_3, 13 Mole Mannit je Mol H_3BO_3): ohne Aluminium (Kurve 12 [gestrichelt]), 0,03 m an Al (Kurve 13), 0,003 m an Al (Kurve 14).

Aluminiumhydroxyd den Nachteil, daß die p_H-Werte 6,2 und 8 sehr genau eingehalten werden müssen, und dies ist nur mit einer genügend genauen Apparatur auf potentiometrischem Wege möglich.

b) Fällung des Aluminiums mit Natriumfluorid als Natriumaluminiumfluorid[2].

Die Titration der Mannitborsäure dürfte auch möglich sein, wenn man das Aluminium zunächst mit Natriumfluorid fällt. Der Überschuß des Fällungsmittels könnte durch Zusatz von Calciumchlorid beseitigt werden. Es sollte nicht notwendig sein, das gefällte Natriumaluminiumfluorid vor der Borsäuretitration abzufiltrieren. Die Titration einer Aufschlämmung von Natriumaluminiumfluorid zeigt nämlich erst bei p_H-Werten über 8 einen geringen lösenden Einfluß der Lauge auf den Niederschlag. Bei höheren p_H-Werten zersetzt sich Natriumaluminiumfluorid schon verhältnismäßig rasch unter Laugenverbrauch. Genauere Untersuchungen über das angedeutete Titrationsverfahren sind bisher nicht durchgeführt worden.

3. Trennung des Bors vom Aluminium durch Abdestillieren als Borsäuremethylester.

Die Destillation erfolgt aus konzentrierter schwefelsaurer Lösung, da sich in anderen Lösungsmitteln, wie Essigsäure, Phosphorsäure usw. bei Anwesenheit von größeren Mengen Aluminium Schwierigkeiten ergeben,

u. a. kann während der Destillation Aluminiumhydroxyd, das Bor zurückhält, ausfallen.

Durchführung: Borsäure wird in Gegenwart einer wasserfreien Säure mit Methylalkohol zu Borsäuremethylester verestert, der bei 64° C siedet und mit dem überschüssigen Alkohol überdestilliert. Zweckmäßigerweise wird der Ester im Destillat mittels Natriumhydroxyd wieder zu Borsäure verseift und diese titrimetrisch bestimmt. Eine gewichtsanalytische Bestimmung durch Einleiten in Calciumhydroxydlösung führt zu höheren Werten, weil SO_3 mit überdestilliert.

Die Methode ist sowohl als Makro- wie Mikromethode von VASTAGH und SCHULEK[3] ausführlich beschrieben. Das Verfahren wurde unsererseits überprüft: es ergaben sich abgesehen von dem Nachteil der zeitraubenden Destillation verschiedene andere Schwierigkeiten. Die vom Methanol herrührenden organischen Verbindungen im Destillat müssen unbedingt durch Schmelzen mit überschüssigem Natriumhydroxyd beseitigt werden, um Störungen bei der Titration zu vermeiden. Bei diesem Prozeß ergeben sich zwangsläufig in der Titrationslösung erhebliche Salzmengen, die wiederum auf die Indicatorumschläge verschleppend wirken. Der Salzgehalt wird besonders hoch, wenn — wie es zumeist der Fall ist — zum Lösen der Legierung Salzsäure erforderlich ist, die dann bei der Destillation durch die Schwefelsäure zur Gänze in die Vorlage übergetrieben wird. Der Schmelzkuchen enthält auch größere Anteile Carbonat, dessen CO_2-Gehalt nicht, wie verschiedene Autoren angeben, durch einminutiges Kochen der angesäuerten Lösung im bedeckten Becherglas ausgetrieben wird. Man muß vielmehr am Rückflußkühler längere Zeit im Sieden erhalten. All diese Fehlerquellen und die lange Versuchsdauer lassen die Anwendung der Destillationsmethode für die Bestimmung kleiner Bormengen neben viel Aluminium nicht vorteilhaft erscheinen.

4. Trennung des Bors vom Aluminium durch Fällung mit Bariumtartrat.

I. A. GAUTIER und P. PIGNARD[4] verwenden sowohl zum Mikronachweis als auch zur quantitativen Fällung des Bors ein Fällungsmittel, das im Liter 13 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 240 g NH_4Cl und 14 g Weinsäure enthält. Vor der Verwendung verdünnt man die Lösung mit der zehnfachen Menge an konzentriertem Ammoniak. Der Niederschlag mit Borsäure wird mit verdünnter Salzsäure gelöst. Barium als Chromat gefällt, wiederum gelöst und in bekannter Weise mit Thiosulfat titriert.

Da ein Teil Bor 15 Teilen Thiosulfat entspricht, erschien die Methode sehr geeignet für die Bestimmung geringer Bormengen neben viel Aluminium. Es zeigte sich jedoch, daß bei Gegenwart von Aluminiumsalzen kein Bariumborotartrat fällt. Diesbezügliche Versuche ergaben folgendes:

1. 10 ml Boratlösung mit 5 mg Bor und 25 ml Fällungsmittel geben einen dicken, weißen Niederschlag.

2. 10 ml einer Lösung mit 5 mg Bor + 50 mg Aluminium wurden mit etwas Weinsäure versetzt, um das Aluminium komplex zu binden und das Ganze wurde ammoniakalisch gemacht. Nach Zusatz von 25 ml Fällungsmittel blieb die Lösung vollkommen klar.

3. 10 ml Boratlösung mit 5 mg Bor wurden mit überschüssigem Ammoniumtartrat und 25 ml Fällungsmittel versetzt. Der Niederschlag fällt aus. Überschüssiges Tartrat stört also nicht.

4. Der gefällte Niederschlag von Bariumborotartrat wird in eine ammoniakalische Lösung des Aluminium-Weinsäurekomplexes gebracht. Der Niederschlag löst sich sehr rasch und vollständig auf.

Die Gegenwart von Zink und Magnesium stört das Ausfallen des Niederschlages nicht. Es wäre interessant, das Verhalten anderer Metalle zu untersuchen, die ebenfalls Weinsäurekomplexe bilden, z. B. Eisen^{III}.

5. Titration der Borsäure nach der Abscheidung des Aluminiums.

Im wesentlichen sind folgende Punkte bei der Wahl eines geeigneten Fällungsmittels zu beachten:

1. Die Fällung soll nach Möglichkeit keine Borsäure mitreißen.

2. Der Überschuß des Fällungsmittels darf die folgende Bortitration nicht stören.

Unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, erscheint eine Fällung als Phosphat ungünstig, da die überschüssige Phosphorsäure durch Destillation von der Borsäure getrennt werden müßte.

Hydrolytische Fällungen des Aluminiums als Aluminiumhydroxyd mit Calciumcarbonat[5], mittels überschüssiger Barytlauge[6] wurden hauptsächlich für die Bestimmung von Bor in Gläsern ausgearbeitet, in denen der Borgehalt stets hoch, der Aluminiumgehalt jedoch verhältnismäßig sehr niedrig ist. Zu genaueren Ergebnissen soll man kommen, wenn man die störenden Metalle mittels Bariumcarbonat abtrennt[7]. Diese Analysenmethode wurde für Metallboride ausgearbeitet, bei denen es sich zwangsläufig ebenfalls um große Boranteile handelt. Erwähnt sei auch die Fällung mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat[8]. Eine weitere Abscheidung des Aluminiums mit einem geringen Überschuß von Natriumoxinat wurde ebenfalls nur für Borgehalte bis zu 15% herunter neben ein wenig Aluminium untersucht[9]. Nach Zugabe von Magnesiumchlorid, zur Entfernung des Fällungsmittelüberschusses, kann im Filtrat die Borsäure titriert werden.

Am zweckmäßigsten erschien uns die Abscheidung des Aluminiums mit Natronlauge, wie sie bereits von W. Scott[10] und H. L. Payne[11] für Borbestimmungen neben geringen Mengen Aluminium verwendet wurde. Das Ziel der folgenden Untersuchungen war, die untere Grenze zu finden, bei welcher noch das Bor mit genügender Genauigkeit neben Aluminium

(Rest auf 100%) bestimmt werden kann. Die Titrationen wurden potentiometrisch durchgeführt.

Der Neutralisationskurve des Aluminiums entsprechend (Abb. 2, Kurve 6) beginnt die Neutralisation des Aluminiums bei p_H 4, wobei zuerst wasserlösliche, wenig basische Salze des Aluminiums entstehen. Bei p_H 6 ist die Überführung des Aluminiumsalzes in das Hydroxyd beendet. Es muß jedoch bereits vor p_H 6 sämtliches Aluminium aus der Lösung quantitativ entfernt sein, da ja bei noch so genauem Arbeiten bei der Aluminiumhydroxydfällung der p_H-Wert von 6 kaum genau eingehalten werden könnte. Jeder kleinste Überschuß an Natronlauge würde ein teilweises Auflösen des Aluminiumhydroxyds bewirken, bei einem Unterschuß müßte etwas Aluminium in Lösung bleiben. Sehr augenscheinlich wird dies, wenn man einer Aluminiumchloridlösung bis zu p_H 5,4 Natronlauge zufließen läßt. Filtriert man den dicken weißen Niederschlag ab und setzt dem Filtrat nur einen einzigen Tropfen einer sehr verdünnten Natronlauge zu, dann steigt der p_H-Wert sprunghaft auf ziemlich hohe Werte (8—9) und die Lösung bleibt vollkommen klar. Setzt man jedoch ohne Filtration bei p_H 5,4 tropfenweise weitere Natronlauge zu, so steigt der p_H-Wert nicht an, ein Beweis dafür, daß der Niederschlag noch Natronlauge verbraucht. Erst bei einem Natronlaugezusatz über p_H 6 steigt dann der p_H-Wert plötzlich an und es läßt sich ein Inlösunggehen des Aluminiums als Aluminat nachweisen. Dieses Verhalten des Aluminiums bietet einen großen Vorteil bei seiner Abscheidung. In dem, wenn auch kleinen p_H-Intervall von 5,2—6 ist die Fällung des Aluminiums quantitativ. Dieses Intervall läßt sich relativ leicht einhalten, da das Gemisch von basischem Aluminiumsalz und Aluminiumhydroxyd wie ein Puffer wirkt.

Eine Reihe von Bortitrationen zeigte, daß nach einfacher Fällung des Aluminiums zu niedrige Borwerte erhalten werden. Bei einer einmaligen Umfällung jedoch ergeben sich, wie nachfolgende Tabelle an 3 Beispielen zeigt, gute Werte.

Hierbei wird die Fällung des Aluminiums in möglichst konzentrierter Lösung vorgenommen und wenig Waschwasser verwendet. Wie schon erwähnt, läßt sich die Borsäure in verdünnter Lösung schlechter titrieren, da die Acidität der Borsäure trotz hoher Mannitzusätze nicht so groß wie

Tabelle 1.

g Al	g Borsäure	entspricht Legierung mit	Theoretischer Verbrauch ml 0,1 n NaOH-Lösung	Tatsächlicher Verbrauch ml 0,1 n NaOH-Lösung	Fehler in %
0,1049	0,1786	26 % B	28,91	28,78	0,5
0,1049	0,0357	6,5% B	5,782	5,780	0,0
0,2098	0,0179	1,7% B	2,891	2,860	1,1

in konzentrierten Lösungen wird. Die Titrationskurve der Borsäure entsprach vollkommen der Kurve einer reinen Borsäure. Es blieb also kein Aluminium in der Lösung zurück.

Für die Durchführung ergibt sich folgende Vorschrift: Die möglichst konzentrierte Lösung wird knapp unter den Siedepunkt erhitzt — ein Kochen der Lösung ist wegen der Wasserdampfflüchtigkeit der Borsäure zu vermeiden — und durch tropfenweise Zugabe von starker Natronlauge gegen Methylrot genau neutralisiert. Bei einiger Übung läßt sich der Umschlag trotz der Trübung durch ausgefallenes Aluminiumhydroxyd leicht erkennen. Ein Überschuß an Natronlauge ist peinlichst zu vermeiden. Man hält dann einige Zeit knapp unter Siedetemperatur, um den Aluminiumhydroxydniederschlag kompakter und leichter filtrierbar zu machen. Schlägt dabei das Methylrot auf die saure Farbe um, muß durch Zugabe einiger Tropfen Natronlauge erneut auf den Umschlagspunkt eingestellt werden. Um eine zu große Verdünnung des Filtrates zu vermeiden, wird das filtrierte Aluminiumhydroxyd nur durch zweimaliges Decken gewaschen. Das Aluminiumhydroxyd wird dann in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst und die Fällung wie oben wiederholt. Die vereinigten Filtrate müssen die Neutralfarbe des Methylrots zeigen und dürfen sich nach Zugabe einiger Tropfen 0,1 n Natronlauge nicht trüben, ansonsten war die Aluminiumfällung nicht quantitativ. Das Filtrat wird genau auf den Umschlag von Methylrot gestellt, dann nach Zugabe von Mannit gegen Phenolphthalein mit carbonatfreier Lauge titriert. Die Lauge ist nach der gleichen Methode gegen Borsäure zu stellen.

Untersuchung der Genauigkeit der Methode bei geringen Borgehalten.

Da die Einwaage infolge der Filtrationsschwierigkeiten großer Aluminiumhydroxydniederschläge nicht beliebig gesteigert werden kann, anderseits bei zu geringen Borkonzentrationen im Filtrat die Titration

Tabelle 2.

Versuch	mg Al	mg B	% B bezogen auf Al + B	gefundene Menge B in mg		Fehler (Relativ % B)	
1	90,0	22,04	19,5	21,98	21,70	—0,3	—1,5
2	90,0	16,70	15,5	16,56	16,79	—1	+0,5
3	90,0	11,01	11,0	10,91	11,19	—1	+1,5
4	90,0	5,56	5,6	5,64	5,76	+1,5	+3
				5,48		—2	
5	90,0	4,30	4,5	4,19	4,19	—2	—2
				4,27		—0,7	
6	90,0	3,22	3,4	3,21	3,32	—0,3	+3
				3,33		+3,5	
7	90,0	2,145	2,2	2,243	2,321	+5	+8
				2,185	2,217	+2	+3,3
				2,342		+5,5	
8	90,0	1,070	1,2	1,141		+7	
9	180,0	11,01	5,6	11,19	10,97	+1,5	—0,5

ungenau wird, ergibt sich von selbst eine untere Grenze. Durch die folgenden Untersuchungen wurde der niedrigste Borgehalt ermittelt, der noch genau in einer Aluminium-Borlegierung erfaßbar ist.

Aus Abb. 6 und Tab. 2 entnimmt man, daß bei Borgehalten unter 5 mg die Titration unsicher wird. Bei kleiner werdenden Bormengen ergeben sich immer größere positive Fehler, die durch zu geringe Konzentration der Borsäure in der zu titrierenden Lösung entstehen, wie es die Titration 4 und 9 in Tab. 2 deutlich belegen. Wird bei gleichbleibendem Aluminium Borverhältnis die Bormenge gesteigert, dann werden auch die Fehler kleiner (Titration 9). Die Fehler sind dann in der Größenordnung der Bestimmung von 11 mg Bor neben 90 mg Aluminium (Titration 3). Bei abnehmendem Borgehalt macht sich immer mehr der Laugenverbrauch zwischen Methylrot und Phenolphthalein bemerkbar, da in bekannter Weise die Lösung zuerst gegen Methylrot neutralisiert, dann nach Mannitzugabe gegen Phenolphthalein weitertitriert wird. Unter 5 mg Bor in der Lösung wird dieser Mehrverbrauch von Einfluß; weiterhin ist zu berücksichtigen, daß der zusätzliche Laugenverbrauch zwischen den beiden Indicatoren vom Volumen der zu titrierenden Lösung abhängt (Tab. 3).

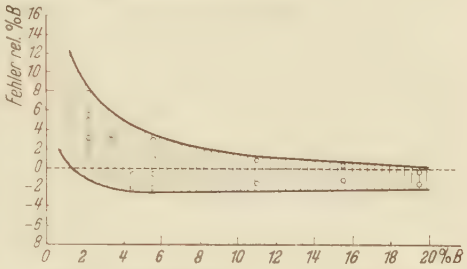

Abb. 6. Fehlerstreuung bei der Borsäuretitration ohne Ausschalten des Volumenfehlers.

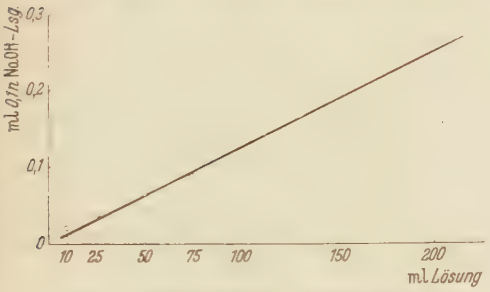

Abb. 7. Volumenfehler in Abhängigkeit vom Volumen der Lösung.

Tabelle 3.

Volumen der Lösung in ml	Verbrauch ml 0,1 n-NaOH-Lsg.				Mittelwert
10	0,021		0,026		0,023
25	0,042;	0,040;	0,037		0,040
50	0,064;	0,067;	0,068		0,066
75	0,083;	0,088;	0,091;	0,089	0,089
100	0,104;	0,105			0,105
150	0,171;	0,177;	0,185		0,178
200	0,258;	0,264;	0,271		0,265

Man findet eine angenähert lineare Abhängigkeit des Laugenverbrauches vom Volumen. Der Salzgehalt der Lösung dagegen ist praktisch ohne Einfluß (Tab. 4). Es werden nur die Indicatorenumschläge schleppender und undeutlicher, so daß bei höherem Salzgehalt gegen Vergleichslösungen titriert werden muß.

Tabelle 4.

NaCl g	Verbrauch ml 0,1 n-NaOH-Lsg.	Mittelwert
0,00	0,119; 0,108; 0,103	0,109
0,2	0,103; 0,107; 0,099	0,103
0,5	0,095; 0,104; 0,098	0,099
2,0	0,109; 0,110; 0,105	0,108

Wird also die Titration von wenig Borsäure in größeren Volumen als die Titerstellung der Lauge gegen Borsäure durchgeführt, so entsteht ein Fehler, der mit abnehmendem Borgehalt nach einer hyperbolischen Funktion größer wird (Abb. 8).

Es ergibt sich demnach für die Borbestimmung neben Aluminium, daß die Einwaage so groß gewählt werden muß, daß mindestens 5 mg Bor zur Titration vorliegen. Andererseits läßt sich aber die Einwaage wegen der Filtrationsschwierigkeiten nicht über 0,25—0,30 g steigern. Daraus ergibt sich, daß die beschriebene Methode bei Borgehalten über 2% brauchbar

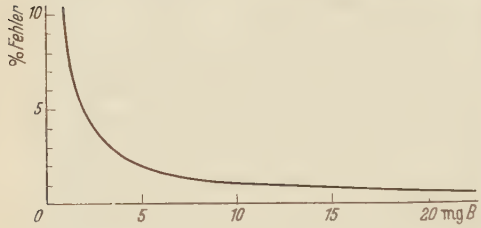

Abb. 8.

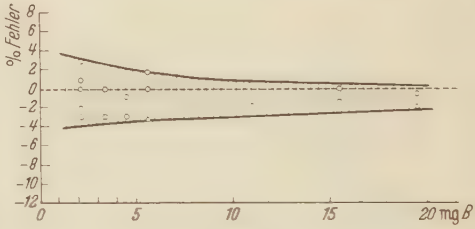

Abb. 9.

Abb. 8. Theoretischer Fehler bei Titration geringer Mengen Borsäure in 100 ml Lösung (Volumenfehler: 0,1 ml/0,1 n NaOH-Lösung).

Abb. 9. Fehlerstreuung bei der Borsäuretitration nach Ausschalten des Volumenfehlers.

ist, bei Ausschaltung des „Volumenfehlers" werden jedoch bis zu Borgehalten von 0,5% herunter befriedigende Werte erhalten.

Bei Beachtung folgender Punkte läßt sich der „Volumenfehler" ausschalten:

1. Das Volumen des zu titrierenden Filtrates nach der Aluminiumfällung ist möglichst klein aber immer gleich groß zu halten.

2. Der Natronlaugentiter ist gegen Borsäure in derselben Konzentration und bei demselben Volumen wie bei den Bortitrationen zu stellen. Nach Abb. 7 kann man jedoch auch bei verschiedenen Volumina den Volumenfehler ablesen und den Titrationswert entsprechend berichtigen.

3. Bei größerem Salzgehalt, wie er nach der Fällung des Aluminiums immer vorliegt, müssen die Umschläge der beiden Indicatoren sehr genau eingehalten werden, am besten gegen Vergleichslösungen.

Werden die nach Tab. 2 erhaltenen Werte hinsichtlich des Volumenfehlers korrigiert, dann erhält man besonders bei den geringen Bormengen weitaus bessere Resultate (Tab. 5):

Tabelle 5. *Volumen bei der Titerstellung: 50 ml. — Volumen nach der Aluminiumfällung: ~ 150 ml.*

mg Al	mg B	% B Al + B = 100	gefundene Menge B mg			Fehler (Relativ % B)	
90,0	22,04	19,5	21,89	21,58		—0,6	—2
90,0	16,70	15,5	16,46	16,68		—1,5	0
90,0	11,01	11,0	10,81	11,08		—2	+0,6
90,0	5,56	5,6	5,54	5,65	5,37	0	+2
						—3,5	
90,0	4,30	4,5	4,08	4,07	4,27	—3	—3
						—0,8	
90,0	3,22	3,4	3,11	3,21	3,22	—3	0
						0	
90,0	2,145	2,2	2,140;	2,158;		0	+3
			2,215;	2,080,		—3	—2
			2,118			+1	
90,0	1,070	1,2	1,036			—2	

Bei ganz genauer Einhaltung der Volumina sind bis 0,3% Bor herunter gute Resultate zu erwarten.

Zusammenfassung.

Bei chemischen Analysen von Aluminium-Borlegierungen und von borhaltigen Aluminium-Kupferlegierungen ergaben sich bei der quantitativen Bestimmung von geringen Boranteilen neben Aluminium erhebliche Schwierigkeiten. Es wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, die genaueste, nach Möglichkeit auch kürzeste Methode einer Bestimmung von ausgesprochen niedrigen Borgehalten neben viel Aluminium zu ermitteln. Es zeigte sich, daß Borgehalte bis zu 0,3% herunter neben Aluminium nach Abscheidung des Aluminiums mit Natronlauge gut erfaßbar sind.

Literatur.

[1] Eipeltauer, E.: nicht veröffentlichte Arbeit. — [2] Treadwell, W. D., u. E. Bernasconi: Helvet. chim. Acta **13**, 500 (1930). — [3] Schulek, E., u. G. Vastagh: Magyar Chem. Folyoirat **37**, 55, 65 (1931); **38**, 17 (1932). Diese Z. **84**, 167 (1931). — [4] Gautier, J. A., u. P. Pignard: Mikrochemie **36/37**, 793 (1951); vgl. diese Z. **135**, 417 (1952). — [5] Wherry, E. T.: J. Amer. chem. Soc. **30**, 1684 (1908); vgl. diese Z. **55**, 346, 599 (1916). — [6] Mylius, W.: Chemiker-Ztg. **57**, 173, 194 (1933); vgl. diese Z. **96**, 133 (1934). — [7] Blumenthal, H.: Analyt. Chemistry **23**, 992 (1951); vgl. diese Z. **137**, 391 (1952). — [8] Funk, H., u. H. Winter: Z. anorg. Chem. **142**, 257 (1925); vgl. diese Z. **67**, 68 (1925/26). — [9] Schäfer, H., u. A. Sieverts: Diese Z. **121**, 161, 170 (1941). — [10] Scott, W. W.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **4**, 306 (1932); vgl. diese Z. **96**, 131 (1934). — [11] Payne, H. L.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **6**, 45 (1934); vgl. diese Z. **101**, 58 (1935).

Dr. Ing. E. Eipeltauer, Wien VI, Getreidemarkt 9.

Aus dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie A.G., Hannover.

Zur Bestimmung des Aluminiums als Oxychinolat.

(Beitrag zur „Fällung aus homogener Lösung".)

Von

KARL ERNST STUMPF.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. November 1952.)

Zu den grundsätzlichen Möglichkeiten der Verbesserung bewährter gewichtsanalytischer Verfahren gehört ihre Umgestaltung in Methoden, die auf dem Prinzip der „Fällung aus homogener Lösung" beruhen. Diesen Methoden ist gemeinsam, daß entweder das Fällungsmittel selbst oder ein die Einstellung des zur Fällung erforderlichen p_H-Wertes bewirkendes Reagens nicht wie üblich in ionogener Form zugegeben wird, sondern als undissoziierte, zunächst unwirksame Verbindung. Man erhält so eine homogene Lösung, in der nun durch langsame, durch Hydrolyse hervorgerufene Zersetzung des zugegebenen Reagenses das Fällungsmittel gleichmäßig in der ganzen Lösung entsteht oder allmählich der zur Fällung notwendige p_H-Wert der Lösung erreicht wird. Derartige Verfahren sind vor allem von WILLARD[1] u. Mitarb. ausgearbeitet und untersucht worden, u. a. die bekannte Fällung von Aluminium sowie Eisen mit Harnstoff[2].

Die Fällung aus homogener Lösung hat folgende Vorzüge: Durch die allmähliche „Entwicklung" des Fällungsmittels bzw. das allmähliche Ansteigen des p_H-Wertes wird erreicht, daß die Fällung gleichmäßig in der gesamten Lösung bei stets nur geringem Übersättigungsgrad stattfindet. Es werden daher verhältnismäßig wenig Niederschlagskeime gebildet, das Verhältnis von Keimbildungs- zu Keimwachstumsgeschwindigkeit bleibt klein, es entsteht eine relativ grobkörnige, bei kristallinen Niederschlägen aus gut ausgebildeten Kristalliten bestehende Fällung. Infolge verringerter Oberfläche muß die Adsorption, infolge des gleichmäßigen, geordneteren Fällungsverlaufes die Occlusion von Fremdbestandteilen aus der Lösung gegenüber anderen Fällungsverfahren stark vermindert sein. Weiter sind natürlich gröbere Niederschläge leichter und schneller abzufiltrieren und besser auszuwaschen.

Schließlich werden, was besonders für Trennungen wesentlich ist, durch die gleichmäßige Entwicklung des Reagenses in der Lösung die bei normalen Fällungen während der Zugabe lokal auftretenden hohen

Reagenskonzentrationen vermieden. Diese können zunächst zur Fällung anderer Lösungsteilnehmer führen. Zwar sollten sich diese Niederschläge beim Vermischen wieder vollständig auflösen, ist aber die Lösungsgeschwindigkeit nicht groß genug, so können sie leicht vor ihrer Wiederauflösung von dem entstehenden Niederschlag des zu fällenden Elementes teilweise eingeschlossen und mitgerissen werden.

Man kann jedoch nicht erwarten, daß die erwähnten Vorteile der Fällung aus homogener Lösung, die bei vielen entsprechenden Analysenverfahren festgestellt wurden, sich nun in jedem Falle ohne weiteres verwirklichen lassen. Denn sicher entspricht der Fällungsablauf nur in Ausnahmefällen dem vereinfachten, allgemeinen Schema, das den oben angestellten Überlegungen zugrundegelegt wurde. Meist wird der Bildungsmechanismus des Niederschlages wesentlich komplizierter und von Fall zu Fall verschieden sein. So entsteht z. B. bei der Fällung von Aluminiumhydroxyd zunächst ein kolloidgelöstes Sol von Hydroxyd oder basischen Aluminiumsalzen, das dann je nach den Fällungsbedingungen, wie Temperatur, p_H-Wert, Konzentration anwesender Salze usw., als Gel verschiedenen Dispersitätsgrades und unterschiedlicher Adsorptionsfähigkeit ausflockt. Erst im Laufe eines ebenfalls von den Fällungsbedingungen abhängigen Alterungsprozesses wandeln sich die Gele in wasserärmeres, dichteres Hydroxyd um. Das Endprodukt dieser Alterung, der kristalline Böhmit, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, dürfte jedoch bei analytischen Fällungen kaum erreicht werden, da diese Umwandlung nur sehr langsam verläuft. Eine Verbesserung der Aluminiumhydroxydfällung durch Anwendung des Prinzips der Fällung aus homogener Lösung wird sich also nur unter Reaktionsbedingungen erreichen lassen, unter denen die zunächst gebildeten Niederschlagskeime vor ihrem Weiterwachsen bereits weitgehend gealtert sind und so zur Bildung eines grobdispersen Niederschlages mit verringerter Adsorptionsfähigkeit führen. Außerdem muß die Fällung auch weiterhin so langsam verlaufen, daß die Keimwachstumsgeschwindigkeit stets größer als die Keimbildungsgeschwindigkeit bleibt. Offenbar sind diese Bedingungen bei den bekannten Methoden der Fällung des Aluminiumhydroxyds mit Harnstoff wenigstens teilweise erfüllt.

Bei der Fällung des Aluminiums als Phosphat liegen die Verhältnisse dagegen anders. Willard u. Tang[2] sowie Saxer u. Jones[3] erhielten hier bei Verwendung von Harnstoff stets zu hohe, schlecht reproduzierbare Ergebnisse. Nun ist bekannt, daß auch bei Fällung auf üblichem Wege die Zusammensetzung des Aluminiumphosphatniederschlages nicht konstant ist, sondern merklich von den Fällungsbedingungen – p_H-Wert der Lösung und Konzentrationsverhältnis $Al : P_2O_5$ – abhängig ist. Da sich diese beiden Bedingungen bei der Fällung aus homogener Lösung kontinuierlich ändern, wird sich auch die Zusammensetzung der jeweils

ausfallenden Anteile ändern, so daß kein der Formel $AlPO_4$ entsprechender Niederschlag erhalten wird.

Von den Fällungsbedingungen unabhängige, konstante Zusammensetzung der Niederschläge ist also eine der Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Prinzips der Fällung aus homogener Lösung, falls der Niederschlag direkt gewogen und nicht, unabhängig von der ursprünglichen Zusammensetzung, in eine andere Wägeform übergeführt werden soll. Diese Voraussetzung ist z. B. bei der Fällung des Aluminiums als Oxychinolat erfüllt. Über Versuche zur Fällung des Aluminiumoxinats aus homogener Lösung wird im folgenden berichtet.

Die gravimetrische Bestimmung des Aluminiums mit 8-Oxychinolin führt nach den zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Arbeitsverfahren[4] zu Resultaten, deren relative Genauigkeit im allgemeinen bei etwa 0,3—0,5% liegt. Diese Genauigkeit wird zwar von keiner anderen Methode zur Bestimmung des Aluminiums übertroffen, im Hinblick auf den niedrigen Aluminiumgehalt des Aluminiumoxinates sollte man jedoch eine erheblich größere Genauigkeit erreichen können. Rechnet man mit dem üblichen Wägefehler von 0,2—0,3 mg, so sollte eine auf 0,012 bis 0,018 mg Al genaue Bestimmung möglich sein. Die nach den bisherigen Arbeitsverfahren erreichbare Genauigkeit ist jedoch wie schon erwähnt erheblich geringer und wurde als unbefriedigend empfunden anläßlich des Versuches, den Aluminiumoxydgehalt in Tonerdehydraten, der bei etwa 65% liegt, genau zu bestimmen.

Die Fällung wurde zunächst aus acetatgepufferter Lösung in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von Kolthoff und Sandell wie folgt ausgeführt:

Man löste 2,0 g Tonerdehydrat in 100 ml konz. Salzsäure durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad und füllte nach dem Erkalten auf 500 ml auf. Je 20 ml dieser Lösung ($\cong$ 27,5 mg Al) wurden mit 200 ml Wasser verdünnt, auf 90° C erhitzt und mit einem geringen Überschuß (etwa 25%) von Oxin (5—6 ml 10%ige Oxinlösung in 20%iger Essigsäure) versetzt. Dann gab man tropfenweise 2 n Ammoniumacetatlösung bis zur beginnenden Ausfällung von Aluminium-

Tabelle 1.

% Al_2O_3 gefunden	Abweichung vom Mittelwert	
	% Al_2O_3 abs.	% rel.
65,02	+ 0,25	+ 0,39
64,82	+ 0,05	+ 0,08
64,58	— 0,19	— 0,29
64,57	— 0,20	— 0,31
64,90	+ 0,13	+ 0,20
64,83	+ 0,06	+ 0,09
64,70	— 0,07	— 0,11
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung:	0,17	0,26

oxinat zu, erhitzte bis fast zum Sieden und versetzte nach 1—2 min, in denen sich das bereits ausgefallene Oxinat in eine kristalline Fällung umwandelte, unter Umrühren mit weiteren 25 ml 2 n Ammoniumacetatlösung. Es wird so ein p_H-Wert von 4,8—5 erreicht. Nach kurzem Aufkochen und etwa 1stündigem Stehenlassen wurde durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4 filtriert, 2mal mit heißem und 2mal mit kaltem Wasser ausgewaschen, bei 130° C 2—3 Std getrocknet und gewogen.

Bei 7 aus einer Einwaage von Tonerdehydrat ausgeführten Parallelbestimmungen ergaben sich so die in Tab 1. zusammengestellten Einzelwerte.

Auch bei entsprechenden Versuchen mit je 25 mg Al, die als Lösung von Kaliumalaun (*p.a.*) vorgelegt wurden, ergaben sich bei je 5 Parallelbestimmungen ähnliche Abweichungen vom Mittelwert (Tab. 2).

Tabelle 2.

mg Al gefunden (Mittelwert aus je 5 Einzelbestimmungen)	Maximale Abweichung vom Mittelwert		Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung	
	mg Al	% rel.	mg Al	% rel.
gravimetr. Best.				
25,11	+ 0,08	+ 0,32	0,07	0,29
	— 0,09	— 0,36		
25,21*	+ 0,05	+ 0,20	0,04	0,16
	— 0,06	— 0,24		
bromatometr. Best.				
25,05	+ 0,08	+ 0,32	0,12	0,48
	— 0,20	— 0,80		
25,00	+ 0,11	+ 0,44	0,07	0,30
	0,09	— 0,36		
25,13*	+ 0,08	+ 0,32	0,07	0,27
	— 0,09	— 0,36		

* Bei diesen Bestimmungen wurde nach beendeter Zugabe der Ammoniumacetatlösung und kurzem Aufkochen noch durch Zugabe von 5 ml konz. Ammoniak, mit 5 ml Wasser verdünnt, ammoniakalisch gemacht, im übrigen wie angegeben verfahren.

Der wahre Aluminiumgehalt der zu den Versuchen der Tab. 2 verwendeten Lösungen ist nicht ganz genau bekannt, daher sind über die absolute Richtigkeit der gefundenen Werte keine sicheren Aussagen möglich. Ein Vergleich der Versuche zeigt, daß aus schwach ammoniakalischer Lösung durchschnittlich 0,1 mg Al mehr gefunden wurde als aus essigsaurer Lösung. Dies kann durch Verunreinigung des zugesetzten Ammoniaks mit Aluminium oder Magnesium bedingt sein. Auf bromatometrischem Wege wurde im Durchschnitt 0,1 mg Al weniger gefunden als gravimetrisch; die Ursache dieser Differenz ist nicht festgestellt. Wurden die Niederschläge nach erfolgter Wägung in Salzsäure gelöst und dann bromatometrisch bestimmt, so ergaben sich gegenüber der gravimetrischen Bestimmung Differenzen zwischen —0,23 und + 0,03 mg Al. Wie jedoch aus dem Vergleich der mittleren Fehler in obiger Tabelle hervorgeht, sind die Streuungen der Einzelwerte bei der gravimetrischen Bestimmung anscheinend etwas geringer. Möglicherweise sind die Differenzen zwischen den beiden Methoden auch auf mitgefällte Verunreinigungen zurückzuführen. Mitgerissenes freies Oxin würde zu höheren Werten auf

bromatometrischem Wege, die Mitfällung basischer Aluminiumsalze oder oxinfreier Verunreinigungen, z. B. Kieselsäure, dagegen zu niedrigeren Werten gegenüber der gravimetrischen Bestimmung führen.

Es wurde nun versucht, die Analysenergebnisse dadurch zu verbessern, daß man die Ammoniumacetatlösung nicht, wie oben, in einem Strahle zulaufen ließ, sondern tropfenweise unter ständigem Umrühren zusetzte.

Tabelle 3.

Probe	mg Al gefunden (Mittelwert aus je 3 Einzelbestimmungen)	Maximale Abweichung vom Mittelwert	
		mg Al	% rel.
Tonerdehydrat M 29	27,19	+ 0,01 — 0,02	+ 0,04 — 0,07
M 105	27,28	+ 0,03 — 0,02	+ 0,11 — 0,07
D 105	27,36	± 0,02	± 0,07
G 29	27,03	± 0,02	± 0,07
Schwefelsaure Tonerde 29	44,97	+ 0,14 — 0,08	+ 0,31 — 0,18
105	45,14	+ 0,02 — 0,01	+ 0,04 — 0,02

Tab. 3 zeigt, daß die allmähliche, tropfenweise Zugabe von Ammoniumacetatlösung die Streuung der Einzelwerte tatsächlich sehr verringert. Wie die Abb. 1 und 2 erkennen lassen, sind die Niederschläge bei tropfenweiser Fällung viel dichter und grobkörniger als bei rascher Fällung. Durch die Anwendung des Prinzips der Fällung aus homogener Lösung konnte eine weitere Verbesserung der Analysenergebnisse erwartet werden.

Die Zugabe von Ammoniumacetatlösung nach der oben wiedergegebenen Arbeitsvorschrift wurde nun ersetzt durch Zugabe eines neutral reagierenden, bei der Hydrolyse Ammoniumacetat oder Ammoniak bildenden Stoffes. Hierfür kamen in Frage Acetamid, Hexamethylentetramin oder Harnstoff.

Hexamethylentetramin erwies sich infolge zu großer Hydrolysegeschwindigkeit als ungeeignet. Bei Harnstoff und Acetamid war die Hydrolysegeschwindigkeit dagegen so gering, daß auch bei Wasserbadtemperatur im Verlaufe mehrerer Stunden die Hydrolyse noch nicht vollständig war. Es mußte hierzu fast bis zum Sieden erhitzt werden. Die Hydrolyse des Acetamids verlief aber auch dann noch so langsam, daß im Verlaufe mehrerer Stunden keine quantitative Abscheidung des Aluminiums erzielt wurde. Die weiteren Versuche wurden daher nur mit Harnstoff ausgeführt.

Da die Fällung des Aluminiums als Oxinat erst bei p_H-Werten über 4,2 quantitativ ist, muß durch die Harnstoffhydrolyse ein höherer p_H-Wert erreicht werden. Dies ist am sichersten möglich, wenn bei der Fällung Lösungen gleichen Volumens und gleicher Acidität vorliegen, die mit einer bestimmten, ausreichenden Menge Harnstoff versetzt werden. Hierzu kann man, wie das bei anderen Fällungsmethoden üblich ist, die auf ein bestimmtes Volumen gebrachte, mit Oxinreagens versetzte saure Lösung vorsichtig mit Ammoniak oder Ammoniumacetat abstumpfen, bis durch das Auftreten der ersten bleibenden Trübung ein bestimmter p_H-Wert angezeigt wird. Nun kann man durch Zugabe einer abgemessenen Menge Säure klären und die zum Erreichen eines für die quantitative Fällung erforderlichen p_H-Wertes notwendige Harnstoffmenge zusetzen. Dieser Weg erwies sich jedoch aus zwei Gründen als unvorteilhaft. Einmal beginnt die Ausfällung des Aluminiumoxinats beim Abstumpfen der Lösung häufig mit einer gewissen Verzögerung, so daß auch ohne weitere Zugabe von Ammoniak oder Ammoniumacetat eine beträchtliche Nachfällung erfolgt, insbesondere beim Erwärmen der Lösung. Diese Fällung erfordert zu ihrer Wiederauflösung beträchtliche Säuremengen und längeres Erhitzen. Ist anderseits die Wiederauflösung unvollständig, so setzt sich der aus sehr feinen Teilchen bestehende Niederschlag mit Vorliebe an den Gefäßwandungen dicht über der Flüssigkeitsoberfläche an und bildet bei der anschließenden Fällung durch Hydrolyse von Harnstoff einen festhaftenden Belag, der sich nur sehr schwer quantitativ entfernen läßt.

Es wurde daher so wie in obiger Arbeitsvorschrift verfahren, die Probe also in einer bestimmten Menge Säure gelöst, der Lösung ein aliquoter Teil entnommen und die so erhaltene Lösung mit bekanntem Säuregehalt mit der entsprechenden Menge Harnstoff versetzt. Lagen Lösungen unbekannter Acidität vor, so wurden diese eingedampft, die Säure abgeraucht und der Rückstand mit einer bekannten Menge Säure aufgenommen. Die zugegebene Menge Harnstoff wurde so berechnet, daß etwa ein 100%iger Überschuß der zur Neutralisation der freien Säure sowie der an Oxin und Aluminium gebundenen Anionen erforderlichen Menge Ammoniumcarbonat gebildet werden konnte. Trotzdem wurden auch bei mehrstündiger Hydrolyse niemals p_H-Werte über 6 beobachtet.

Wie bereits erwähnt, verläuft die Hydrolyse des Harnstoffs erst bei Temperaturen über 90° C mit ausreichender Geschwindigkeit. Bei etwa 95° C ist unter den angewandten Versuchsbedingungen die Fällung des Aluminiumoxinats nach etwa 1,5 bis höchstens 3 Std vollständig, d. h., in dieser Zeit wird ein p_H-Wert von mindestens 4,4 mit Sicherheit erreicht. Das längere Erhitzen der Lösung auf der Heizplatte auf eine so dicht unter dem Siedepunkt liegende Temperatur erwies sich als nicht ganz einfach, wenn es ohne Aufsicht vor sich gehen sollte. Auch bei

Regelung der Temperatur mittels eines Kontaktthermometers traten gelegentlich örtliche Überhitzungen mit Siedeverzügen auf. Als beste Methode auch für Serienanalysen stellte sich folgendes Verfahren heraus. Nach Zugabe des Harnstoffs wird die Lösung bis fast zum Sieden erhitzt und dann nach Bedecken mit einem Uhrglas in einen auf etwa 120° C angeheizten Trockenschrank gestellt. (Die richtige Temperatureinstellung des Trockenschrankes muß durch Vorversuche ermittelt werden.) Auf diese Weise läßt sich sehr einfach eine Temperatur von etwa 95° C auch über Stunden aufrechterhalten, ohne daß örtliche Überhitzungen und

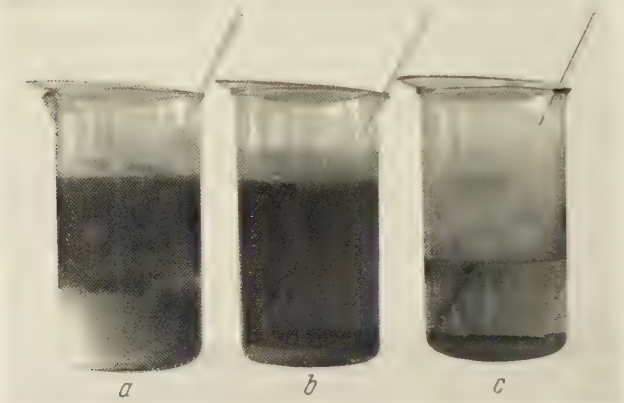

Abb. 1. Aluminiumoxinatfällungen (je 50 mg Al). a) Fällung in einem Guß, b) tropfenweise Fällung, c) Fällung aus homogener Lösung.

zeitweises Sieden bzw. Siedeverzüge eintreten. Bei Serienanalysen können mehrere Lösungen gleichzeitig bzw. so, wie sie bei der Arbeit des Analytikers anfallen, in den Trockenschrank gestellt und nach beendeter Fällung herausgenommen werden. Das Ende der Fällung, d. h. das Erreichen eines über 4,4 liegenden p_H-Wertes, ist mit einiger Übung leicht an der Verfärbung der überstehenden, klaren Lösung von grünlichgelb nach orangegelb zu erkennen.

In den Abb. 1 und 2a—c sind die durch Fällung aus homogener Lösung und nach den oben beschriebenen Arbeitsweisen erhaltenen Aluminiumoxinatniederschläge einander gegenübergestellt. Die in den Bechergläsern a, b und c enthaltenen Niederschläge sind aus Lösungen gleichen Aluminiumgehaltes (25 mg Al) zu gleicher Zeit gefällt. Während das aus homogener Lösung gefällte Oxinat (c) nur den Boden bedeckt, ist der durch tropfenweise Zugabe von Ammoniumacetat-Lösung erhaltene Niederschlag zwar auch noch kompakt, nimmt aber etwa das 3fache Volumen ein. Das durch Zugabe von Ammoniumacetatlösung in einem Guß (also etwas anders als nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift)

gefällte Aluminiumoxinat ist dagegen ausgesprochen voluminös. Die mikroskopischen Aufnahmen der Niederschläge lassen diese Unterschiede noch deutlicher hervortreten. Bei der Fällung aus homogener Lösung entstehen zunächst sternförmig verwachsene Kristallaggregate, die jedoch

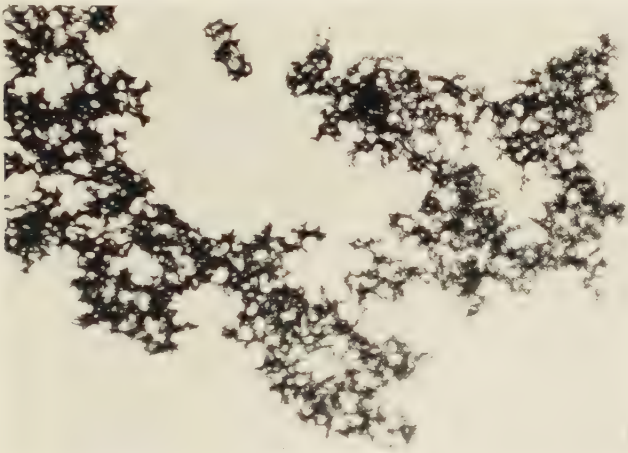

Abb. 2a. (Text s. Abb. 2c.)

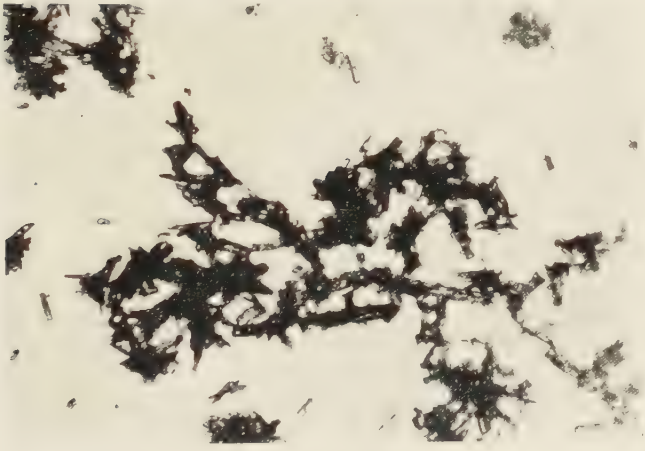

Abb. 2b. (Text s. Abb. 2c.)

bereits beim Absaugen des Niederschlages leicht zerbrechen. Der getrocknete Niederschlag bildet ein sandiges, rieselfähiges Pulver, während die getrockneten Niederschläge der Fällungen mit Ammoniumacetat einen mehr oder weniger stark zusammenbackenden Kuchen bilden, wohl infolge Verfilzung der kleinen, in Abb. 2a besonders deutlich erkennbaren Kristallnadeln.

Die durch Fällung aus homogener Lösung erhaltenen Niederschläge lassen sich schneller und mit weniger Wasser auswaschen, als die mit Ammoniumacetat gefällten. Wie die folgende Tabelle zeigt, genügt zum Auswaschen der Fällung von 25 mg Al (426 mg Oxinat, die mit Hilfe des Filtrates der Fällung quantitativ in den Filtertiegel gespült wurden) fast schon einmaliges Auswaschen mit 10 ml heißem Wasser. Mit Sicher-

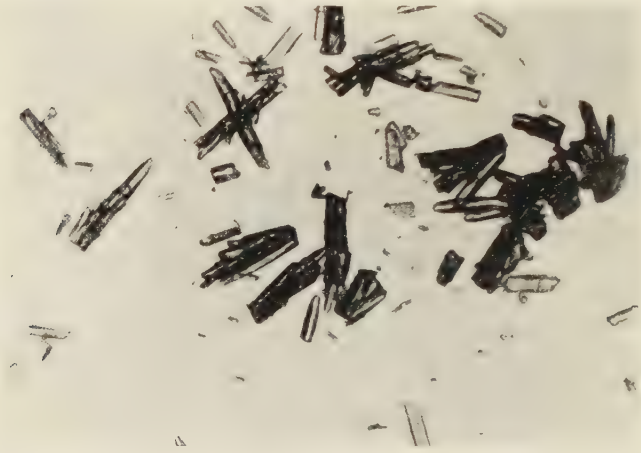

Abb. 2c.

Abb. 2a—c. Aluminiumoxinatkristalle aus den in Abb. 1a—c wiedergegebenen Niederschlägen bei 200facher Vergrößerung. a) Fällung in einem Guß, b) tropfenweise Fällung, c) Fällung aus homogener Lösung.

heit ist Auswaschen mit 1 mal 10 ml heißem und 4 mal 5 ml kaltem Wasser oder 3maliges Auswaschen mit je 25 ml heißem Wasser ausreichend. Auswaschen mit zuviel heißem Wasser führt zu deutlich feststellbaren Verlusten, wie auch Steele u. Russell[5] festgestellt haben.

Auf Grund der beschriebenen Versuche ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift für die Fällung des Aluminiums als Oxinat aus homogener Lösung.

Tabelle 4. *Auswaschen von Aluminiumoxinat (Fällung von je 25,00 mg Al).*

Art des Auswaschens mit Wasser	mg Al gefunden	Differenz
1 mal mit 10 ml, heiß	25,10	+ 0,10
	25,10	+ 0,10
1 mal mit 10 ml, heiß	25,02	+ 0,02
und 4 mal mit 5 ml, kalt	24,97	— 0,03
3 mal mit 25 ml, heiß	25,00	0
6 mal mit 25 ml, heiß	25,05	+ 0,05
12 mal mit 25 ml, heiß	24,83	— 0,17
	24,78	— 0,22

Die Aluminiumsalzlösung soll nicht mehr als 25—50 mg Al und 1,25—2 ml konz. Salzsäure enthalten. Bei der Analyse von Tonerdehydrat geht man wie oben beschrieben von einer Einwaage von 2 g aus, die in 50 ml konz. Salzsäure gelöst wird. Man füllt auf 500 ml auf und verwendet 20 ml dieser Lösung. Ähnlich verfährt man bei der Analyse von schwefelsaurer Tonerde oder Alaun, indem man unter Verwendung entsprechender Mengen verdünnter Salzsäure löst, so daß man zur Analyse Lösungen mit 25—50 mg Al und etwa 1,5 ml. konz. Salzsäure erhält. Liegen stärker saure Lösungen vor, dampft man am besten zur Trockne ein bzw. raucht schwefelsaure Lösungen ab und nimmt den Rückstand mit 2,5—3 ml Salzsäure (1 : 1) und Wasser auf.

Die auf einem der beschriebenen Wege erhaltene Lösung wird auf 150—200 ml verdünnt und für je 25 mg Al mit 5—6 ml 10%iger Oxinlösung in 20%iger Essigsaure sowie 5 g Harnstoff versetzt. Man erhitzt bis fast zum Sieden, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und hält etwa 2—3 Std auf 95° C, am besten durch Einsetzen in einen auf etwa 120° C geheizten Trockenschrank. Ist die über dem Niederschlag stehende klare Lösung nicht mehr grünlichgelb, sondern deutlich orangegelb gefarbt, so ist die Fällung beendet, andernfalls setzt man das Erhitzen noch langer fort. Nach beendeter Fällung läßt man etwas abkühlen und filtriert durch einen gewogenen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 3, bei geringen Aluminiummengen von etwa 10 mg Al durch 1 G 4 ab. Da bei der beschriebenen Arbeitsweise der Niederschlag nicht fest an den Gefäßwänden haftet, bereitet seine quantitative Überführung in den Filtertiegel entweder unter Verwendung des Filtrates oder mit dest. Wasser keine Schwierigkeiten. Man wäscht je nach der Menge des Niederschlages 2mal mit 10—25 ml heißem und 3mal mit je 5—10 ml kaltem Wasser nach, trocknet 2 Std bei 130° C und wägt nach Erkalten im Exsiccator.

Tabelle 5. *Bestimmung von Aluminium als Oxinat durch Fällung aus homogener Lösung.*

a) Bestimmung in salzsauren Lösungen von Reinstaluminium.

mg Al angewandt	Volumen der Lösung	p_H-Wert im Filtrat	mg Al gefunden	Differenz in mg Al	Differenz in % rel.
25	200	4,4	24,99	— 0,01	— 0,04
25	150	4,8	25,04	+ 0,04	+ 0,16
25	150	4,8	24,92	— 0,08	— 0,32
25	150	4,8	24,95	— 0,05	— 0,20
25	150	5,0	24,97	— 0,03	— 0,12
25	150	5,0	24,99	— 0,01	— 0,04
25	150	5,0	25,03	+ 0,03	+ 0,12
25	150	5,0	25,05	+ 0,05	+ 0,20
25	150	5,1	24,94	— 0,06	— 0,24
25	150	5,2	24,98	— 0,02	— 0,08
25	200	5,2	25,02	+ 0,02	+ 0,08
25	150	5,4	24,99	— 0,01	— 0,04
25	200	5,4	25,05	+ 0,05	+ 0,20
25	200	5,5	25,00	± 0,00	± 0,00
25	200	5,6	24,99	— 0,01	— 0,04
50	200	4,4	50,08	+ 0,08	+ 0,16
50	200	4,4	50,05	+ 0,05	+ 0,10
50	200	4,4	50,05	+ 0,05	+ 0,10
50	200	4,5	49,98	— 0,02	— 0,04
50	200	4,8	50,04	+ 0,04	+ 0,08
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung				0,043	0,15

b) Bestimmung in technischen Produkten

Produkt	% Al_2O_3 gef. (Mittelwert aus 3 Parallelbestimmungen)	Maximale Abweichung		Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung	
		% Al_2O_3	% rel.	% Al_2O_3	% rel.
K-Alaun	10,74	+ 0,04 — 0,03	+ 0,37 — 0,28	0,036	0,34
Schwefelsaure Tonerde 428	17,11	+ 0,01 — 0,01	+ 0,06 — 0,06	0,012	0,07
353	17,25	0 — 0,01	0 — 0,06	0,007	0,04
432	18,03	+ 0,04 — 0,04	± 0,22	0,04	0,22
Tonerdehydrat M 353	64,83	+ 0,06 — 0,03	+ 0,09 — 0,05	0,05	0,08
G 428	64,73	+ 0,07 — 0,05	+ 0,11 — 0,08	0,06	0,10
M 193	64,85	+ 0,02 — 0,03	+ 0,03 — 0,05	0,03	0,04
M 428	64,85	+ 0,04 — 0,05	+ 0,06 — 0,08	0,05	0,08
G 193	64,84	+ 0,06 — 0,04	+ 0,09 — 0,06	0,05	0,08

In der beschriebenen Weise ausgeführte Analysen sind in den vorstehenden Tabellen angegeben.

Ein Vergleich mit den eingangs wiedergegebenen Analysenresultaten in den Tab. 1 und 2 zeigt, daß die Fällung aus homogener Lösung zu wesentlich genaueren Ergebnissen führt als das übliche Fällungsverfahren. Bei der Bestimmung des Aluminiums in Tonerdehydrat z. B. verringert sich der mittlere Fehler der Einzelbestimmung von 0,26 % rel. auf weniger als 0,1 % rel. Die angeführten Analysen wurden mit je etwa 20—50 mg Al durchgeführt. Aber auch bei Bestimmungen von 4 bis 10 mg Al wurden Resultate gleicher Genauigkeit erhalten.

Die Dauer der Analyse ist zwar bei Fällung aus homogener Lösung infolge der mehrstündigen Hydrolysenzeit größer, die reine Arbeitszeit wird jedoch infolge Fortfalls der erforderlichen genauen Abstumpfung mit Ammoniumacetat bis zur Trübung und schnelleren Filtrierens und Auswaschens der Niederschläge verkürzt.

Die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens zur Aluminiumbestimmung in Gegenwart anderer Metalle soll später untersucht werden.

Meinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Th. Gonsior, sei für die tatkräftige Mitarbeit und Ausführung zahlreicher Analysen auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Literatur.

[1] Willard, H. H.: Analyt. Chemistry **22**, 1372 (1950). — [2] Willard, H. H., u. N. K. Tang: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 357 (1937); vgl. diese Z. **117**, 69 (1939). — [3] Saxer, E. T., u. E. W. Jones: Blast Furnace Steel Plant **39**, 447 (1941). — [4] Vgl. Handbuch d. Analyt. Chem., hrsg. von R. Fresenius u. G. Jander, Teil III, Bd. IIIa, S. 245 ff. — [5] Steele, S. D., u. L. Russell: Iron and Steel (London) **16**, 182 (1942).

Dozent Dr. phil. habil. Karl Ernst Stumpf, Hannover-Hainholz, Legienstraße 6.

Aus dem Laboratorium der Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolag, Kiruna C (Schweden).

Bestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat in schwedischen Eisenerzen.

Von

Uno Fernlund, Sepp Zechner und Thyr Andersson.

(Eingegangen am 24. November 1952.)

In den Laboratorien der Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolag in Schweden fand bisher bei den Erzanalysen die Phosphorbestimmung nach Finkener[1], Hundeshagen[2] und dem Chemikerfachausschuß Deutscher Eisenhüttenleute[3] Anwendung. Die Erzprobe wurde mit konz. Salzsäure versetzt, gekocht, mit HNO_3 oder Kaliumchlorat oxydiert und bis zur vollständigen Lösung aller Salze gekocht. Die Probe wurde danach durch Papiermassesaugfilter filtriert, das Filter mit warmem Wasser gewaschen, wonach das Filtrat, mit Ammoniumnitrat versetzt, auf 60 bis 70° C erwärmt wurde. Bei dieser Temperatur folgte die Fällung mit einer Ammoniummolybdatlösung. Bei geringen P-Mengen war mehrmaliges kräftiges Schütteln der Probe nach dem Zusatz der Molybdatlösung erforderlich, damit der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag vollständig ausfiel. Nach mehrminutiger Wartezeit wurde die Probe durch ein Papiermassesaugfilter filtriert, mit einer Salpetersäure und Natriumchlorid enthaltenden Waschflüssigkeit und danach mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ammoniumphosphormolybdatfällung wurde in Lauge bekannten Gehaltes gelöst und der Laugenüberschuß mit gestellter Säure gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Diese Methode gab sehr gute Werte. Nur bei der Analysierung von Erzen mit niedrigem P-Gehalt (0,0005—0,050% P) entstanden manch-

mal Fehler durch gewisse Schwächen der Methode. Die vorgeschriebene Fällungstemperatur ist nämlich schwer einzuhalten; es kommt vor, daß man nicht stark und oft genug schüttelt. Bei zu kräftigem Schütteln können Verluste durch Verspritzen auftreten. Bei zu kurzer Wartezeit kann die Fällung unvollständig sein usw. Dazu kommt, daß bei Lösungen mit sehr hohem Eisengehalt (2—3 g/100 ml) die Papierfiltermasse als Ionenaustauscher fungiert. Kleine Mengen Eisenionen sammeln sich in der Masse an und färben beim Lösen der Fällung in Lauge die zu titrierende Flüssigkeit braun. Abgesehen von dem Verlust an OH-Ionen kann dadurch der Umschlagspunkt von Phenolphthalein von rot in farblos nicht immer mit der erwünschten Genauigkeit beobachtet werden.

Da in den hiesigen Laboratorien täglich mehrere hundert Phosphorbestimmungen gemacht werden, suchte man nach einer auch für kleine P-Mengen sicheren Methode, die auch einfach auszuführen sein sollte. Die Wahl fiel auf die von Wilson[1] entwickelte Methode der Bestimmung des Phosphors als Chinolinphosphormolybdat, da diese Methode bessere Resultate versprach als das Ammoniumphosphormolybdatverfahren. Die Methode in ihrer ursprünglichen Form ist jedoch recht umständlich und zeitraubend.

Angestellte Versuche bestätigen, daß die Bestimmung des Phosphors im schwedischen Eisenerz nach der Methode von Wilson sehr gute und konstante Werte gibt. Nach und nach konnte die Methode auch bedeutend vereinfacht werden, und zwar hauptsächlich auf Grund der Feststellung, daß der Phosphor von schwedischen Eisenerzproben bereits quantitativ gelöst wird, wenn man die Probe in einer entsprechenden Menge konz. Salzsäure gut aufschlämmt. Ein Teil des Eisens bleibt dabei noch ungelöst, und die Eisenkonzentration in der Lösung ist so gering, daß sich kein Eisen in der Filtermasse ansammelt: die bei der Titrierung störende braune Farbe entsteht daher nicht.

Entgegen Wilsons Methodik ist es nicht nötig, die Chinolinlösung tropfenweise und unter oftmaligem Aufkochen der Probe zuzusetzen. Es ist auch nicht erforderlich, die Probe nach der Fällung mehrere Minuten kochen zu lassen und danach auf Zimmertemperatur abzukühlen. Als Indicator erwies sich für unsere Arbeiten eine 0,4%ige Phenolphthaleinlösung (in 95%igem Äthylalkohol) besser geeignet als die von Wilson vorgeschlagene Indicatormischung. Die Niederschlagsbildung ist absolut unabhängig von der Zeit zwischen Fällung und Filtration (Tab. 1).

Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium, Mangan, Vanadin, Schwefel und andere in schwedischen Eisenerzen enthaltene Elemente und Verbindungen stören beim Einhalten des unten angegebenen Analysenganges nicht.

Die Säurekonzentration hat einen großen Einfluß auf die Analysenergebnisse. Ist die Probelösung zu schwach sauer, entsteht beim Chinolin-

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Niederschlagsbildung von der Zeit zwischen Fällung und Filtration.* — Die Probe enthielt 0,0213% P.

Zeit zwischen Fällung und Filtration	Gefundener P-Gehalt in %	Zeit zwischen Fällung und Filtration	Gefundener P-Gehalt
45 sec	0,0215	2 Std	0,0213
	0,0212		0,0215
	0,0215		0,0213
5 min	0,0213	18 Std	0,0213
	0,0210		0,0210
	0,0213		0,0212
15 min	0,0213	26 Std	0,0213
	0,0215		0,0215
	0,0215		0,0213

zusatz eine Molybdänsäurefällung. Ist die Probe zu stark sauer, fällt das Chinolinphosphormolybdat nicht vollständig aus, die Werte werden also zu niedrig. Zuverlässige Resultate erhält man nach unseren Versuchen in 3,3—7,8 molar salzsauren Lösungen.

Über 400 Parallelbestimmungen von Phosphor in Erzen mit bekannten Phosphorgehalten ergaben, daß bei sehr niedrigen P-Mengen die Chinolinphosphormolybdat-Methode der Ammoniumphosphormolybdat-Methode in bezug auf Gleichmäßigkeit und Genauigkeit der Resultate überlegen ist. In Tab. 2 sind einige dieser Versuchsserien angeführt.

Tabelle 2. *P-Bestimmungen in P-Standard-Erzen.*

Phosphorgehalt der Probe in %	Gefundener P-Gehalt der Probe in %	
	als Ammoniumphosphormolybdat	als Chinolinphosphormolybdat
0,0130	0,0135	0,0131
	0,0131	0,0130
	0,0128	0,0130
	0,0133	0,0130
	0,0133	0,0131
0,0213	0,0220	0,0213
	0,0213	0,0212
	0,0213	0,0212
	0,0206	0,0213
	0,0206	0,0213
1,51	1,51	1,51
	1,51	1,51
	1,52	1,51
	1,51	1,52
	1,51	1,51

Die Phosphorbestimmung mit Chinolin in der modifizierten Form nimmt weniger Zeit in Anspruch als die Ammoniumphosphormolybdat-Methode. Die Arbeitszeit für 8 Phosphorbestimmungen in Eisenerz ist ungefähr 30 min.

Methode.

Reagenzien: Natriummolybdatlösung: 15%ige Lösung von wasserhaltigem Salz in 5%iger Salzsäure. Chinolinhydrochloridlösung: 20 ml redestilliertes synthetisches Chinolin* werden in einer Lösung von 25 ml konz. HCl in 800 ml warmem Wasser durch ordentliches Umrühren gelöst, die Lösung wird auf Raumtemperatur gekühlt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. – Konzentrierte Salzsäure. Standardlösungen: 0,1 und 0,5 n Salzsäure; 0,1 und 0,5 n NaOH-Lösung. — Indicatorlösung: 0,4% Phenolphthalein in 95%igem Alkohol.

Ausführung der Analyse: 4 g (bei höherem P-Gehalt 0,5 g oder 0,25 g) der Erzprobe werden in einem 150 ml-Becherglas mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach kurzem Aufschlämmen durch Schwenken des Becherglases wird die Probe durch Papiermasse mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben filtriert und mit warmem Wasser gewaschen. Man versetzt das Filtrat mit 10 ml Na_2MoO_4-Lösung, erhitzt zum Kochen und fügt zur kochenden Probe 30 ml Chinolinlösung, wodurch eine gelbe kristalline Fällung entsteht. Danach läßt man einmal kurz aufkochen, filtriert durch ein Filter aus Papiermasse, wäscht einige Male gut mit kaltem Wasser und überführt daraufhin Niederschlag samt Papiermasse mit warmem Wasser in den ursprünglich verwendeten Kolben. Je nach dem P-Gehalt der Probe fügt man nun 0,1 n oder 0,5 n Natronlauge aus einer Bürette zu, bis die gelbe Farbe verschwindet, und versetzt darüber hinaus noch mit einigen Millilitern der Natronlauge. Nach Zugabe einiger Tropfen Indicatorlösung titriert man mit der entsprechenden Standardsäure bis zum Farbumschlagspunkt von Rot auf Farblos zurück.

Berechnung: 1 ml 0,5 n NaOH-Lösung entspricht 0,5966 mg P. Man findet also

$$\%\,\mathrm{P} = \frac{\text{ml 0,5 n NaOH-Lsg.} \times 0{,}05966}{\text{Einwaage in g}} .$$

Zusammenfassung.

Eine neue P-Bestimmungsmethode in Eisenerz wurde ausgearbeitet, die besonders bei sehr niedrigen P-Gehalten allen bisherigen gravimetrischen und volumetrischen P-Bestimmungsmethoden an Genauigkeit, Einfachheit und Zeitersparnis überlegen sein dürfte. Phosphor wird als Chinolinphosphormolybdat gefällt und danach volumetrisch bestimmt.

Literatur.

[1] Finkener, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1638 (1878); vgl. diese Z. **21**, 566 (1882). — [2] Hundeshagen, F.: Chemiker-Ztg. **18**, 506 (1894). — [3] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, S. 34. Düsseldorf 1939. — [4] Wilson, H. N.: Analyst. **76**, 65 (1951).

Luossavaara-Kiirunavaara Aktiebolag, Laboratorium, Kiruna C, Schweden.

* Andere Chinolinpräparate standen uns nicht zur Verfügung, weshalb wir über solche nichts aussagen können.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. M. Pflücke und Alice Hawelek: *Periodica Chimica. Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den entsprechenden genormten Titelabkürzungen.* Zweite, neubearbeitete Auflage. X, 411 Seiten. Akademie-Verlag G.m.b.H., Berlin, Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1952. Preis geb. DM 35,—.

Das bekannte und viel benutzte Verzeichnis „Periodica Chimica" umfaßt in seiner zweiten Auflage 4925 Zeitschriftentitel, 17 Bibliographien und 16 Patentblätter in alphabetischer Anordnung, wobei die Zeitschriften mit Titeln in kyrillischer Schrift in einem besonderen Kapitel zusammengefaßt und nach dem russischen Alphabet angeordnet sind. Vermerkt sind jeweils der volle Titel der Zeitschrift, der Zitiertitel (internationale Titelabkürzung), Sigel, Verlagsanschrift, besondere Bemerkungen (Titeländerungen, Einstellungen u. dgl.) und die Registriernummer der Zeitschrift. Das Verzeichnis ist, wie viele Stichproben ergaben, sehr sorgfaltig zusammengestellt. Von besonderem Wert ist die zuverlässige Registrierung der verschiedenen Titel in verschiedenen Sprachen ein und derselben Zeitschrift und der Titeländerungen, die bei vielen Zeitschriften besonders in den letzten zwanzig Jahren vorgekommen sind. Die von den Herausgebern wiederholte Bitte, man möge die vom Chemischen Zentralblatt benutzten Abkürzungen in möglichst weitem Umfange bei Literaturzitaten gebrauchen, verdient wärmste Unterstützung. Man muß den Herausgebern für die viele Mühe danken, die sie dem für alle wissenschaftlich arbeitenden Chemiker wichtigen Nachschlagewerk haben angedeihen lassen. A. Kurtenacker.

E. Rüst und A. Ebert: *Unfälle beim chemischen Arbeiten.* Zweite, stark vermehrte, von A. Ebert auf den neuesten Stand gebrachte, mit einem ausführlichen Stichwortverzeichnis versehene Auflage des Werkes von K. Egli und E. Rüst. VII, 403 Seiten. Rascher Verlag Zürich 1948. Preis geb. DM 21,—.

Das vorliegende Werk ist eine umfassende und sorgfältige Darstellung der verschiedenartigen Unfälle, die denjenigen zustoßen können, die mit chemischen Arbeiten zu tun haben. Die Behandlung geht von den Stoffen aus, die die Ursache von Unfällen sein können, und von den Umständen, die dann tatsächlich zum Unfall führen. Die Maßnahmen zur Verhütung der Unfälle und die ersten Hilfeleistungen bei eingetretenen Unfällen werden erläutert. Über 500 Unfälle, die sich ereignet haben, werden näher beschrieben, sie bilden eine eindringliche Mahnung zur Vorsicht. Das Buch gliedert sich in drei Hauptabschnitte, nämlich: Der Unfallbegriff, Die Betroffenen und Allgemeines und schließlich in den Hauptabschnitt, in welchem die mechanischen Verletzungen, die Verbrennungen, Verätzungen und Brände, die Vergiftungen und Explosionen behandelt werden. Ein ausführliches Stichwortverzeichnis erleichtert das Auffinden der gesuchten Stoffe oder Begriffe. Das Werk kann jedem Chemiker, besonders auch den Lehrern, den Leitern von chemischen Laboratorien oder Betrieben, den darin Beschäftigten und nicht zuletzt den Ärzten warm empfohlen werden. A. Kurtenacker.

P. Nylén und N. Wigren: *Einführung in die Stöchiometrie.* Mit 535 Aufgaben und Lösungen. 2 Abbildungen, XII, 218 Seiten. 5. u. 6. Aufl. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1952. Preis kart. DM 12,—.

Gegenüber älteren Auflagen[1] enthält die neue Aufgabensammlung der beiden Verfasser eine größere Zahl von Rechenaufgaben und Definitionen, insbesondere auf dem Gebiete der Elektrochemie und der Thermochemie. O. Fuchs.

G. Milazzo: *Elektrochemie, theoretische Grundlagen und Anwendungen.* Neubearbeitung der ersten italienischen Auflage. Ins Deutsche übertragen von W. Schwabe. XIII, 419 Seiten mit 108 Textabbildungen. Springer-Verlag, Wien 1952. Preis geb. DM 36,—.

Ein hervorragender Kenner der Elektrochemie bringt in allgemeinverständlicher Darstellung das umfangreiche Gebiet der elektrochemischen Vorgänge. Das Werk des Verfassers ist nicht nur für den Theoretiker, sondern erst recht für den praktisch und analytisch tätigen Chemiker von großem Nutzen. Insbesondere ist dieses Buch den Studierenden der Elektrochemie und der physikalischen Chemie wärmstens zu empfehlen. O. Fuchs.

A. Stieger: *Elektrochemie, 1. Teil: Theoretische Grundlagen.* 138 Seiten mit 23 Abbildungen. Rascher Verlag, Zürich 1947. Preis DM 7,50.

Auf etwa 130 Seiten versucht der Verfasser, den Benutzer dieses Bändchens auf Grund vereinfachter Vorstellungen von Ladung und Masse in das Gebiet der Elektrochemie einzuführen. Es folgen die Besprechung einiger Ionenreaktionen und Ionengleichgewichte sowie die Handhabung der Elektroden und schließlich die Erläuterung der elektrostatischen Lösungstheorie. Angefügte Tabellen erleichtern dem Leser umfangreiche Umrechnungen. O. Fuchs.

Spektralanalyse. G. Gorbach und F. Pohl[2] schildern die von ihnen bei der spektrochemischen Bestimmung der Spurenelemente[3] angewandte *Einrichtung und Arbeitstechnik*, welche durch folgende Angaben charakterisiert werden: *Apparatur:* Spektrograph für Chemiker, Plattenformat 9×12 cm (C. Zeiss, Jena), Funkenerzeuger nach Feussner, Ilford ordinary Plates, Registrierphotometer von Kipp und Zonen. — *Methode:* Anfunken der mit Beryllium als Leitelement und Kaliumsalz als Puffer versetzten, auf Spektralkohle eingetrockneten Probelösung (Methode Rivas).

Benutzte Linienpaare:

Be 3130,4 — Al 3082,2 AE	Be 2348,6 — Ni 2416,1 AE
Be 3130,4 — Al 3092,7 „	Be 2348,6 — Ni 2437,9 „
Be 2348,6 — Co 2363,8 „	Be 3130,4 — Ni 3002,5 „
Be 2348,6 — Co 2388,9 „	Be 2650,9 — Pb 2613,7 „
Be 2650,9 — Co 2580,9 „	Be 2650,9 — Pb 2833,1 „
Be 2348,6 — Cu 2369,9 „	Be 2650,9 — V 2526,2 „
Be 3130,4 — Cu 3247,5 „	Be 2650,9 — V 2683,1 „
Be 3130,4 — Cu 3274,0 „	Be 3130,4 — V 2924,0 „
Be 2650,9 — Mn 2576,1 „	Be 3130,4 — V 3102,3 „
Be 2650,9 — Mn 2593,7 „	Be 2650,9 — Zn 2558,0 „
Be 3130,4 — Mn 2949,2 „	Be 3130,4 — Zn 3303,0 „
Be 2650,9 — Mo 2672,8 „	Be 3321,1 — Zn 3345,5 „
Be 2650,9 — Mo 2816,1 „	
Be 3130,4 — Mo 2848,2 „	

[1] Vgl. diese Z. **122**, 420 (1941); **126**, 231 (1943).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 335 (1951). Techn. Hochschule Graz.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 258, 328 (1951); vgl. diese Z. **137** 356 (1952).

Auswertung: Die Menge der Spurenelemente ergibt sich aus der Differenz der Schwärzungs- oder transformierten Schwärzungswerte von Bezugslinien und Spurenelementlinien[1]. W. Schuhknecht.

B. F. Scribner und Ch. H. Corlis[2] berichten über umfangreiche Arbeiten zur *Herstellung, Prüfung und Untersuchung von Eichproben für die spektrochemische Analyse.* Nach Erörterung der Anforderungen, welche an Eichproben gestellt werden müssen, behandeln sie besonders die Frage der Abmessung der Elektroden sowie Vorzüge und Nachteile von dünnen, stabförmigen Elektroden und Scheibenelektroden. Bekanntlich werden letztere in der Technik vielfach vorgezogen. Bei Untersuchung von Probestäben, deren Durchmesser nach jeder Untersuchung verringert wurde, ergab sich, daß der Elektrodendurchmesser auf das Intensitätsverhältnis mancher Linienpaare z. B. Cr 2818 — Fe 2811 AE sowie Mn 2886 — Fe 2902 AE ohne Einfluß bleibt, sofern eine Überhitzung der Elektroden vermieden wird, wohingegen andere Linienpaare — und zwar solche aus Linien verschiedener Anregungsenergie — gegen Veränderung des Elektrodendurchmessers recht empfindlich waren. Es wird deshalb empfohlen, den Elektrodendurchmesser bei stabförmigen Elektroden innerhalb von 1/32″ konstant zu halten. Bei Scheibenelektroden hatten die Abmessungen geringeren Einfluß, sofern mindestens eine Fläche von 0,5″ Durchmesser zur Verfügung stand und eine Überhitzung ausgeschlossen war. Der Einfluß der Flüchtigkeit der verschiedenen Elemente und Variationen der Grundsubstanz war bei funkenähnlichen Entladungen gering und konnte bei Funkenkreisen mit geringer Selbstinduktion und geringem Widerstand vernachlässigt werden.

Bei der Herstellung der Eichproben werden 3 Stufen unterschieden: Die Herstellung der Legierungen in geeigneter Form und unter Bedingungen, welche hohe Homogenität gewährleisten, ihre spektrochemische Prüfung auf Homogenität und schließlich die chemische Untersuchung der homogen befundenen Proben sowie ihr spektrographischer Vergleich mit bereits vorhandenen Eichproben. Im Einzelnen beschrieben wird die Herstellung von Eichproben aus niedrig legierten Stählen, welche durch Auswalzen oder Ziehen großer Blöcke auf die erforderliche Größe erfolgt. Während die Homogenität bei niedrig legierten Stählen leicht zu erreichen ist, bereitet die Herstellung von hochlegierten Stählen und Aluminiumlegierungen erhebliche Schwierigkeiten. Mit der Gewinnung von Aluminiumeichproben hat sich besonders die Aluminium Company of America befaßt, welche durch rasches Abschrecken der gegossenen Proben homogene Al-Legierungen herstellen konnte, Zinnmetall-Eichproben sowie Kupfer-Eichproben hingegen wurden vor allem vom N.B.S. bearbeitet. Die Anregungsbedingungen bei den einzelnen Untersuchungen waren selbstverständlich der jeweiligen Aufgabe angepaßt, beispielsweise diente zur Homogenitätsprüfung eine Multisource-Entladung mit 5 μfd Kapazität, 400 Mikrohenry Selbstinduktion und 10 Ohm Widerstand, welche beim Anfunken nur 0,125″ der Probe bearbeitet. Die Arbeit ist eine ebenso umfassende wie aufschlußreiche Darstellung aller Bedingungen, die bei Herstellung von Eichproben für spektrochemische Untersuchungen zu beachten sind. Ihre Kenntnis wird darüberhinaus auch die Aufklärung überraschender Befunde bei der serienmäßigen Untersuchung von Betriebsproben vielfach erleichtern. W. Schuhknecht.

---

[1] Ganz abgesehen davon, daß sich die Funkenanregung zur Spurensuche weit weniger eignet als z. B. ein einfacher Hochspannungsbogen, vermißt der Referent verschiedene wesentliche Daten wie genaue Anregungsbedingungen (C, L, Transformatorstufe), Vorfunk- und Belichtungszeit, Elektrodenabstand, Art der Abbildung und Spaltbreite sowie Berücksichtigung des Linienuntergrundes.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1548 (1951). Nat. Bur. of Stand., Washington. D. C.

L. W. Gamble[1] beschreibt ein spektrochemisches Verfahren *zur Bestimmung von Magnesium sowie von Zirkon in Katalysatoren der Krackverfahren.* Als Grundsubstanz dieser Katalysatoren finden entweder synthetische Kieselsäure-Tonerde-Gemische oder auch natürliche Tone, für Katalysatoren zur Gewinnung von Motortreibstoffen auch Kieselsäure-Magnesia-Verbindungen Verwendung. Zur Veranschaulichung der Arbeitsvorschriften seien die nachstehenden Daten mitgeteilt: 1. *Apparatur:* Zu den Untersuchungen findet der 1,5 m-Gitterspektorgraph der Applied Research Laboratories (Dispersion 7 AE/mm), zur Anregung die Multisource und zur Auswertung das Comparator-Densitometer der gleichen Firma Verwendung. Die Aufnahmen erfolgen bei 10 μ breitem Spektrographenspalt auf dem 35 mm breiten Eastman-Spectrum-Analysis-Film Nr. 1; entwickelt wird 3 min mit D 19-Entwickler in der mechanischen Entwicklungseinrichtung und getrocknet mit Hilfe des Infrarottrockners von ARL. — 2. *Arbeitsverfahren:* a) *Magnesiumbestimmung* (Bereich 0,2—10% MgO). Der während 30 min auf 900° C erhitzte Katalysator wird nach dem Erkalten im Achatmörser fein gepulvert; hierauf werden 0,1 g der zerkleinerten Probe innig mit 1,9 g Kupferoxyd und 4 g Graphitpulver SP 2 gemischt; die letztgenannten Stoffe dienen als Leitsubstanz und Puffer. Mit der Mischung wird die kraterförmige Bohrung einer Graphitelektrode, in deren Mitte sich ein dünnes Graphitstäbchen befindet, gefüllt; als Gegenelektrode wird ein Graphitstäbchen von 0,125″ Durchmesser benutzt. Zur Anregung dient ein, mit Hilfe der Multisource erzeugter 10 Ampere-Gleichstromlichtbogen bei 7 mm Elektrodenabstand. Die Belichtungszeit beträgt 60 sec, doch erhält man durch einen — im sekundären Brennpunkt vorgeschalteten — rotierenden Sektor abgestufte Spektren. Zur Auswertung, die leitprobenfrei erfolgt, verwendet Gamble das Linienpaar Mg 2779,8 — Cu 2768,9 AE. Bei Verwendung von 3 Aufnahmen und mehreren Stufen weichen die Resultate weniger als 6% vom Sollwert ab. — b) *Zirkonbestimmung:* Für die Zirkonbestimmung werden die Proben in gleicher Weise vorbehandelt wie für die Magnesiumbestimmung; man mischt jedoch 0,5 g der Probe mit 0,5 g eines Gemisches aus 8 Teilen Graphit SP 2 und 2 Teilen Kobaltoxyd. Die Dimensionen der Elektroden, der Elektrodenabstand sowie die Anregungsbedingungen sind praktisch die gleichen wie bei der Magnesiumbestimmung, die Belichtungszeit beträgt jedoch 90 sec. Als Linienpaar findet für den Bereich bis 0,3% ZrO_2 das Linienpaar Zr 3392,0-Kobalt 3398,8 AE, für den Bereich von 0,2 bis 5% das Linienpaar Zr 2571,4-Kobalt 2587,2 AE Verwendung. Die Genauigkeit der Zirkonbestimmung entspricht etwa der der Magnesiumbestimmung. Der Verfasser stellte jedoch durch besondere Versuche fest, daß die Zirkonwerte in Gegenwart von viel Tonerde zu niedrig ausfallen. W. Schuhknecht.

J.-P. Puenzieux[2] bestimmt *Aluminium, Zink und Silicium in Magnesiumlegierungen* nach dem leitprobenfreien Verfahren unter Verwendung des Spektrographen Qu 24 und des Spektrallinienphotometers von Zeiß, Jena.

Die Anregung erfolgte mit Stufe 4 des Funkenerzeugers nach Feussner bei $C = 2800$ pF, $H = 0{,}8$ mH und 72 Ohm Widerstand im Primärkreis. Von den Probe- bzw. Eichlegierungen wurden Stäbchen von 6 mm Durchmesser und 70 mm Höhe gegossen, die beim Halbieren zwei 35 mm lange Elektroden ergaben. Als Anfunktflächen dienten die beim Teilen entstandenen Schnittflächen, in deren Nähe das Stabmaterial besonders homogen war. Die Aufnahmen erfolgten bei der für 3000 AE eingestellten Zwischenabbildung des Funkens ohne Ausblendung bei 30 μ Spektrographenspaltbreite. Die Vorfunkzeit betrug 20 sec, die Belichtungszeit

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1817 (1951). Esso Standard Oil Co, Baton Rouge.

[2] Helvet. chim. Acta **34**, 615 (1951). Ecole polytechnique de l'Université de Lausanne; Usine du Magnesium, Martigny-Bourg.

90 sec. Vor dem Spalt befand sich ein Dreistufenfilter (4%, 20%, 100%), das sowohl zur Schwächung der Nachweislinien als auch zur Ermittlung der transformierten Schwärzungskurve diente. Als Aufnahmematerial fanden Gevaert Process extra-Platten 6 × 24 cm, als Entwickler Metol-Hydrochinon nach DIN 4512 Anwendung. Gearbeitet wurde leitprobenfrei, doch mußte die Haupteichkurve – welche zeitliche Veränderungen erfuhr – in Abständen von einigen Tagen kontrolliert werden. Ausgemessen wurden die Paare bzw. Kombinationen:

Al 2660 (20%) Untergrund (20% 100%) Zn 3282 (20%) Mg 3329 (4%/ 20%)
Al 3082 (4%)/Mg 2915 (4%/ 20%) Si 2516 (20%)/Mg 2915 (4%)
Zn 3282 (20%)/Untergrund (20%/100%)

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte betrug bei den Bestimmungen von Al 2% Zn 3% und Si 5% des Gehalts, doch war eine Tendenz zu systematischen Abweichungen von den chemischen Untersuchungsergebnissen wahrnehmbar. Der Verfasser diskutiert die möglichen Ursachen dieses systematischen Fehlers sowie der zeitlichen Veränderung der Eichkurven und den Einfluß der metallischen Struktur der Proben. Er kommt zu dem Schluß, daß bei Untersuchung von Magnesiumlegierungen in besonders hohem Maße auf gleiche Vorgeschichte der Proben sowie Konstanz der elektrischen Bedingungen zu achten ist. Die Arbeit ist ein interessanter und wertvoller Beitrag zur Analyse von Magnesiumlegierungen.

W. Schuhknecht.

Nach einem Überblick über die wichtigsten spektrochemischen Arbeiten auf dem Gebiete der *Bestimmung von Spurenelementen in Wasser* diskutiert S. Wilska[1] die bisher angewandten Untersuchungsmethoden und beschreibt anschließend ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren, das sich der *P*orous-*C*up-*E*lektrode-Technik bedient.

Der Verfasser sammelt die Wasserproben in paraffinierten mit Stopfen aus Naturkork versehenen Flaschen, die selbst bei längerer Einwirkung des Wassers weder Verunreinigungen abgaben noch Spurenelemente adsorptiv festhielten. Zur Vorbereitung der Untersuchung bringt er 10 ml-Proben der Wässer in 15 ml fassende, bei 1 und 10 ml mit Marken versehene Probiergläser aus Quarz und dampft sie auf ein Volumen von etwa $^1/_2$ ml ein. Hierauf wird ein abgemessenes Volumen der Standardlösung, einer Platinlösung zugegeben und mit doppelt aus Quarzgefäßen destilliertem Wasser auf 1 ml aufgefüllt. Ist die Konzentration der Spurenelemente groß, so verwendet man nur 1 ml des zu untersuchenden Wassers, verzichtet auf das Einengen und berücksichtigt die von der Standardlösung herrührende Volumvergrößerung rechnerisch.

Die Untersuchung der auf diese Weise vorbereiteten Proben erfolgt nach der von Feldman[2] angegebenen PCE-Technik: Nach Einfüllen der Lösung in die PC-Elektrode wird 60 sec lang vorgefunkt, erneut Lösung nachgefüllt und anschließend bei 4 mm Elektrodenabstand — 180 sec lang belichtet. Als Aufnahmematerial dienen Kodak-Scientific-Platten III O, die 5 min in Kodak D 19 B-Entwickler bei 18° C entwickelt werden.

Als Leitproben, die auf der gleichen Platte wie die zu untersuchenden Wasserproben aufgenommen werden, dienen Vergleichslösungen die neben abgestuften Mengen der Spurenelemente Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr und Zn sowie dem Bezugselement Platin entsprechend der normalen Zusammensetzung der finnischen Wässer 0,04% CaO und 0,01% MgO als Grundsubstanz enthalten.

[1] Acta chem. scand. (Copenh.) **5**, 1368 (1951). Dep. of Chem., Finland Inst. of Technol., Helsinki, Finnland.

[2] Feldman, C., Analyt. Chemistry **21**, 1041 (1949); vgl. diese Z. **132**, 118 (1951).

Die Auswertung der Spektrogramme erfolgt in bekannter Weise, für Cu, Co, Ni, Cd, Ba und Fe ohne, für die übrigen Elemente mit Untergrundkorrektur. Verwendet werden nachstehende Linienpaare bei einer Konzentration vom Platin etwa 30 ppm (0,003%):

Cu 2247,0 AE	Pt 2440,1 AE	Mn 2576,1 AE	Pt2646,9 AE
Cd 2265,0 AE	„	Pb 2833,1 AE	„
Co 2286,2 AE	„	Cr 2835,6 AE	„
Ni 2287,1 AE	„	Cu 3247,5 AE	Pt 3064,7 AE
Ba 2304,2 AE	„	Zn 3345,0 AE	„
Fe 2395,6 AE	„	Sr 3380,7 AE	„
		Al 3082,2 AE	„

W. Schuhknecht.

C. H. R. Gentry und G. P. Mitchell[1] weisen darauf hin, daß *Wolfram* und ähnliche Elemente von hoher chemischer Widerstandsfähigkeit und Hitzebeständigkeit für die moderne Technik ständig an Bedeutung gewinnen und folgern hieraus die Notwendigkeit, moderne Untersuchungsverfahren für diese Metalle zu entwickeln. Die Verfasser erörtern zunächst den bekannten Übelstand, daß sich infolge der sehr linienreichen Spektren dieser Elemente statt der erforderlichen Nachweisgrenze von 10^{-4}% bisher kaum eine solche von 10^{-1}% erreichen ließ und berichten anschließend über ihre Versuche, die Nachweisempfindlichkeit durch Anwendung der *Carrier*-Destillationsmethode zu verbessern. Letztere, welche im wesentlichen eine fraktionierte Destillation der Probe darstellt, verlangt 1. die Überführung des Grundelements der Probe — im vorliegenden Falle also des Wolframs — in eine besonders schwerflüchtige Form; 2. die Zugabe einer geringen Menge einer geeigneten Trägersubstanz, welche die Verunreinigungen austreibt, und 3. die fraktionierte Destillation des unter Berücksichtigung von Forderung 1 und 2 hergestellten Gemisches in einem Gleichstrombogen unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen.

Die Verfasser kamen auf Grund eingehender Untersuchungen zu folgender Arbeitsweise:

Die zu untersuchenden Wolframpräparate werden in Wolframtrioxyd übergeführt. 0,2 g Trioxyd wird mit der gleichen Menge eines aus 93,9 Teilen Graphitpulver, 6 Teilen Silberchlorid und 0,1 Teil Kobaltnitrat bestehenden, völlig homogenen „*Grundgemisches*" im Achatmörser gründlich verrieben. Hierauf bringt man mit Hilfe eines Platinlöffelchens 40 mg der Mischung in die etwa 3 mm weite, 9 mm tiefe Höhlung einer Graphitelektrode von 8 mm Durchmesser, die als untere Elektrode ins Funkenstativ eingespannt und mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden wird. Als Gegenelektrode dient ein zugespitzter Graphitstab von gleichem Durchmesser; der Elektrodenabstand beträgt 4 mm.

Die Anregung erfolgt im 10 Ampere-Gleichstromlichtbogen; zu den Aufnahmen (Co als Vergleichselement) findet der große Littrow-Spektrograph von A. Hilger, London, Verwendung und zwar wird für die Bestimmung von Al, Cu, Ni, Fe, Sn, Cr, Mo und Si mit Ilford Thin Film Half Tone-Platten im Bereich von 2700—4100 AE, für Kalium und Natrium mit der Ilford-Long-Range-Platte im Bereich von 3300—8000 AE gearbeitet. Der Lichtbogen steht 38 cm vom Spalt und wird mit Hilfe einer Linse im Kollimatorobjektiv abgebildet.

Der Bogen wird nach 5 sec Einbrenndauer, während welcher sich in der Beschickung schwerflüchtiges Wolframcarbid bildet, stabil und behält diese Stabilität 25 sec lang, d. h. während der Destillation des *Carriers* (AgCl), welcher die Verunreinigungen austreibt, bei, um anschließend wieder instabil zu werden. Die Auf-

[1] Metallurgia (Manchr.) **46**, 47 (1952). Lab. der Philips Electrical Ltd.

nahmen im Spektralbereich von 2700–4100 AE werden während dieser 25 sec durchgeführt; lediglich Bestimmungen der sehr flüchtigen Verunreinigungen K und Na verlangen sofortige Belichtung nach Zündung des Bogens.

Die Aufnahme der Eichkurven mit synthetischen Mischungen sowie die photometrische Auswertung, desgleichen der Gebrauch eines Stufensektors bieten keine Besonderheiten. Die verwendeten Linienpaare sowie Konzentrationsbereiche und Genauigkeit sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben. Die Übereinstimmung der spektrochemischen Analyse mit einem Zeitaufwand von 5 min pro Einzelbestimmung mit der zeitraubenden chemischen Analyse ist als gut zu bezeichnen.

Element	Wellenlänge	Konz. Bereich	Genauigkeit %
Kobalt (Leitelement)	3072,34		
Nickel	3101,56	0,001—0,05	+ 6
Eisen	3021,08	0,001—0,05	+ 10
Zinn	3175,05	0,001—0,05	+ 10
Chrom	3021,57	0,001—0,05	+ 5–10
Kupfer	3247,54	0,001—0,05	+ 10
Aluminium	3082,16	0,001—0,05	+ 5
Molybdän	3132,59	0,010—0,30	+ 20
Natrium	5889,90	0,001—0,05	+ 10
Kalium	7664,90	0,002—0,50	+ 15
Silicium	2881,58	0,001—0,60	+ 10

Die Versuchsergebnisse sowie die Gegenüberstellung eines bei Aufnahme von Wolframtrioxyd im einfachen Gleichstrombogen erhaltenen Spektrogramms und eines nach der geschilderten Arbeitstechnik aufgenommenen Spektrums des gleichen Materials beweisen überzeugend den außerordentlichen Wert der *Carrier*-Destillationsmethode in all den Fällen, in denen linienreiche Grundsubstanzen auf spurenweise Verunreinigungen geprüft werden müssen. W. Schuhknecht.

J. C. Delaney und L. E. Owen[1] berichten über die *spektrochemische Untersuchung von Wismut und eutektischen Wismut-Blei-Legierungen*, welche *Beryllium, Kobalt, Chrom, Eisen, Mangan, Molybdän, Niob, Nickel, Tantal, Titan, Vanadin* und *Wolfram* in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,5% enthielten. Da nicht immer soviel Untersuchungsmaterial vorhanden war, daß metallische Elektroden hergestellt werden konnten, untersuchten die Verf. Lösungen der Proben unter Benutzung der von C. Feldman[2] vorgeschlagenen „Arbeitstechnik der porösen Elektrode". Bei diesem Verfahren wird die Lösung der Probe in die 3 mm weite, bis auf 1,2 mm Abstand vom unteren Ende durchgeführte Bohrung einer porösen Graphitelektrode (6 mm Durchmesser, ca. 3,8 cm Länge) eingefüllt und unter Verwendung einer 3 mm starken Kohle als untere Gegenelektrode untersucht. Mit dem Anfunken wird sogleich nach dem Einfüllen der Probe, mit der Belichtung nach dem Durchsickern der Lösung, welche am Auftreten eines rötlichen Glimmens in der Funkenstrecke erkennbar ist, begonnen. Die Arbeit enthält eine eingehende Beschreibung der Herstellung der Eich- und Probelösungen sowie alle Einzelheiten der Arbeitsweise. Wir müssen uns hier auf die nachstehenden prinzipiellen Angaben beschränken. *Arbeitstechnik:* „Porous Electrode Technique" mit Lösungselektrode als oberer, positiver Elektrode der polarisierten Funkenentladung und 3 mm starker Gegenelektrode bei 2 mm Elektrodenabstand. Eich- und Probe-

[1] Analyt. Chemistry **23**, 577 (1951). NEPA-Projekt, Oak Ridge, Tenn.
[2] Analyt. Chemistry **21**, 1041 (1949); vgl. diese Z. **132**, 357 (1951).

lösungen enthalten gleiche Konzentrationen des bzw. der Grundelemente (Bi bzw. Pb-Bi) sowie des als Bezugelement dienenden Platins. Interessanterweise beeinflußt das Grundelement nicht alle Linienpaare. — *Analysenlinien:* Be 3131,07 und 2650 AE; Co 3443,6 und 3474,0 AE; Cr 3021,6, 2766,5, 3593,5 und 3605,3 AE, Fe 2739,5 und 2599,4 AE, Mn 2625,6, 2794,8, 2801,0 und 2610,2 AE; Mo 2816,2 und 3132,6 AE; Nb 3028,4, 3032,8, 3195,0 und 2950,9 AE; Ni 2981,7, 3054,3 und 3050,8 AE; Ta 2675,9 AE; Ti 3214,8, 3465,6, 3186,5 und 3254,3 AE; V 2880,0 und 2952,1 AE; W 2944,4 und 2947,0 AE. — *Bezugslinien:* Pt 2659,5, 2929,8 und 2998,0 AE. — *Apparatur:* Kondensierter Funke (Funkenerzeuger der High Precision Source der Applied Research Laboratories; Primärspannung 60 Volt); 3 m-Baird-Spektrograph, 50 μ Spaltbreite; Spektralbereich 2480 –3700 AE. Eastman-Spectrum-Analysis-Film No. 1. A.R.L.-Projection-Comparator-Densitometer. W. Schuhknecht.

L. E. Owen und J. Y. Ellenburg[1] behandeln die *Bestimmung von Beryllium, Chrom, Kobalt, Eisen, Nickel, Niob, Mangan, Molybdän, Tantal, Titan, Uran, Vanadin, Wolfram und Zirkon in Lithium* im Konzentrationsbereich von 0,0001% bis 0,1%. Die Arbeit schließt sich hinsichtlich des spektrochem. Verfahrens eng an die Arbeit von Delaney und Owen[2] über die Analyse von Wismutlegierungen an. Die Verfasser verwenden auch hier die „Porous Electrode Technique". Platin als Bezugselement und eine polarisierte Funkenanregung mittels der ARL-High Precision Source. Auf die umfangreichen Angaben über die Herstellung der Eichlösungen sowie die von dem zu bestimmenden Element abhängige, daher von Fall zu Fall verschiedene Vorbereitung der Proben kann hier nicht eingegangen werden. Erwähnt sei jedoch die Notwendigkeit, die Verunreinigungen von dem im Überschuß vorhandenen Lithium zu trennen, da dessen Gegenwart die Nachweisgrenze um mehrere Zehnerpotenzen nach oben verschiebt. Die Entfernung des Lithiums erfolgt in einfacher Weise durch Behandeln der metallischen Proben mit dest. Wasser oder Alkohol, wobei das gesamte Lithium, aber nur einzelne Verunreinigungen in Lösung gehen. W. Schuhknecht.

Zur direkten spektrochemischen Mikrobestimmung von organisch gebundenem Fluor eignet sich nach A. H. C. P. Gillieson und R. A. Newcombe[3] ohne weiteres die von F. T. Birks[4] zur Bestimmung von anorganischem Fluor beschriebene Apparatur. Die Substanz wird in wäßriger Lösung in die becherartig vertiefte rostfreie Edelstahl-Hohlkathode einer Entladungsröhre gebracht, das Wasser verdampft, die Substanz durch Entladung in Heliumatmosphäre zersetzt und das Fluor durch Beschießung mit bei der Entladung gebildeten positiven Ionen zum Leuchten angeregt. Das Entladungsspektrum wird photographiert und die Intensität der Fluorlinien bei 7128,0 und 7202,4 Å ausgemessen. Zur Eichung diente den Verfassern fluoressigsaures Natrium, das bei Mengen entsprechend 3 μg F Schwärzungen ergab, die bei Parallelbestimmungen bis 17% voneinander abwichen. Nach dieser Methode wurde der Fluorgehalt von Fluorcitronensäure zu 7,7 ± 1,1% gegenüber einem berechneten Wert von 9,0% gefunden. F. Neumann.

G. V. Alexander und R. E. Nusbaum[5] entwickelten *eine Methode zur direkten Bestimmung von anorganischen Bestandteilen in festen organischen Stoffen, vorzugsweise in Mono- und Polysacchariden.* Die Methode hat vor den bisher bekannten

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1823 (1951). NEPA-Projekt, Oak Ridge, Term.

[2] Vgl. das vorhergehende Referat.

[3] Biochemic. J. **50**, (Proc.) XIV (1952). Atomic Energy Establ., Harwell, Berks.

[4] The application of the hollow-cathode source to spectographic analysis. Part. I. Apparatus. A.E.R.E. Report, C.R./601. (1950).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 793 (1952). School of Medicine, Univ. of California, Los Angeles.

Verfahren, die eine Zerstörung der organischen Substanz voraussetzen, den Vorteil größerer Einfachheit und geringeren Zeitbedarfs. Nach Angabe der Verfasser lassen sich mit ihrer Hilfe Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Barium und Eisen im Konzentrationsbereich von 0,02—6% sowie Phosphorverbindungen im Konzentrationsbereich von 2—18% erfassen.

1 Gew.-Teil der getrockneten fein gepulverten Probe wird mit 4 Gew.-Teilen eines aus 1 Teil reinstem V_2O_5 und 100 Teilen Li_2CO_3 hergestellten Puffer-Standardgemisch bis zur völligen Homogenisierung verrieben. 12 mg der Mischung von Probe und Puffer-Standard werden in eine Graphitelektrode „Plattformtype" gebracht. Diese wird so in ein Funkenstativ eingespannt, daß sich ihr Ende 3 mm unter der optischen Achse des zur Aufnahme verwendeten Spektrographen befindet. Als obere, negative Elektrode dient ein Graphitstäbchen von 3 mm ⌀ und etwa 5 cm Länge; der Elektrodenabstand beträgt etwa 6 mm.

Die Aufnahme der Spektrogramme erfolgt bei 60 μ Spaltbreite mit dem 2 m-Gitterspektrographen von A.R.L. auf Eastman-Spectrum-Analysis-Film Nr. 2. Die Kamera des Spektrographen, dessen Lineardispersion 5,2 AE/mm beträgt, ist auf den Spektralbereich von 2450—5050 AE eingestellt. Zur Anregung dient ein mit Hilfe der Multisource erzeugter 8 Ampere-Gleichstrombogen, in dem die Probe in 60 sec völlig verdampft; da Kalium in kürzester Zeit verflüchtigt wird, deckt ein Spezialverschluß vor dem Film das Gebiet von 4044—4047 AE, in welchem die blauen Kaliumlinien liegen, zur Verringerung der Untergrundschwärzung bereits nach 30 sec ab. Die Multisource wird zur Erzeugung des Lichtbogens mit 57 μfd, 30 Ohm und 360 μH betrieben.

Die Ausmessung der Spektren erfolgt mit dem A.R.L.-Komparator-Densitometer; man bestimmt in bekannter Weise jeweils das Intensitätsverhältnis Verunreinigungslinie/Vanadinlinie und entnimmt den gesuchten Gehalt den vorher ermittelten Haupteichkurven, graphischen Darstellungen des Zusammenhangs von I.V. und Konzentration. Verwendet werden folgende Linienpaare:

Ca 4318,7/V 4309,8 (0,02—0,8%)	Na 3303,0/V 3212,4 (0,1 —6,0%)
Ba 3071,6 V 3212,4 (0,4 —6,0%)	Na 3302,3/V 3212,4 (0,02—0,6%)
Ba 4934,1/V 4309,8 (0,02—0,5%)	K 4047,2/V 3998,7 (0,3 —6,0%)
Fe 3024,0 V 3212,4 (0,7 —6,0%)	K 4044,1/V 3998,7 (0,02—0,6%)
Fe 3021,1/V 3212,4 (0,02—0,8%)	Mg 2783,0/V 3212,4 (0,3 —6,0%)
P 2535,6 V 3212,4 (2,0 —18,0%)	Mg 2802,7/V 3212,4 (0,2 —0,6%)
	Ca 3158,9/V 3212,4 (0,7 —6,0%)

Wie aus den mitgeteilten Beleganalysen hervorgeht, weisen die Ergebnisse des neuen Verfahrens relative Fehler von 2—10% auf. Nach Auffassung des Referenten ist es nicht geeignet, die nasse Zerstörung organischer Proben, mit welcher meist eine Anreicherung der anorganischen Verunreinigungen verbunden ist, völlig zu ersetzen. Wegen seiner großen Einfachheit und Schnelligkeit ist es jedoch dann am Platz, wenn größere Gehalte anorganischer Stoffe in organischen Substanzen bestimmt werden müssen. W. Schuhknecht.

Chromatographie. Ein von L. Chapon[1] beschriebenes, recht einfaches Gerät bedient sich zum Wechseln der Vorlagen, abweichend von sonst üblichen Konstruktionen, der periodischen Änderungen im Gewicht des Eluats. Die das Chromatographenrohr verlassenden Tropfen fallen nicht unmittelbar in die Vorlagengläschen, sondern zunächst in einen zwischengeschalteten Überlaufheber (Abb. 1, S. 54) der an einer Art Waagebalken befestigt ist, der seinerseits ein verschieb-, also regelbares Gegengewicht sowie einen elektrischen Kontakt trägt. Leergewicht des

[1] Bull. Soc. chim. France 1952, 538.

Hebers H und Gegengewicht G sind gegeneinander so abgeglichen, daß erst nach begonnener Füllung durch Kippen des Halters der Stromkreis geschlossen und die Drehplatte mit den eigentlichen Vorlagen um einen gewissen Betrag weiterbewegt wird. Dieser ist so eingestellt, daß er 8/10 des Winkels zwischen je zwei Vorlagengläschen entspricht und dabei das nächste Gläschen in „Füllstellung" rückt. Nach weiterer Füllung bis zum Überlaufniveau tritt Entleerung und, damit einhergehend,

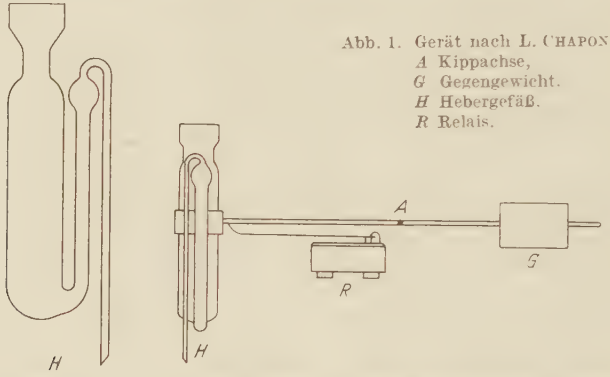

Abb. 1. Gerät nach L. CHAPON.
A Kippachse,
G Gegengewicht.
H Hebergefäß.
R Relais.

Entlastung ein, die ihrerseits ein Wiederöffnen des Stromkreises und ein damit verbundenes Fortrücken um den restlichen Winkelbetrag ($^2/_{10}$) zur Folge hat. Die Auffanggefäße müssen natürlich so angeordnet sein, daß die in sie ablaufenden Flüssigkeitsanteile vor und nach jeder der $^2/_{10}$-Restdrehungen jeweils in ein und dasselbe von ihnen gelangen. Die Größe der Fraktionen ist durch das Volumen des Hebergefäßes bestimmt. In der Apparatur des Verfassers ist das aufsteigende Kugelrohr von H zu 8 mm, das absteigende Auslaufrohr zu etwa 4 mm innerem Durchmesser bemessen. Die Sicherheit des Funktionierens wird besonders hervorgehoben.

R. KLOCKMANN.

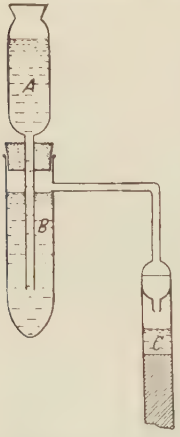

Abb. 2. Vorrichtung zur Chromatographie mit Lösungsmittel kontinuierlich steigender Polarität nach DONALDSON u. Mitarb.

Die chromatographische Trennung physiologisch wichtiger Fettsäuren an Silicagel haben K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. R. MARSHALL[1] dadurch wesentlich verbessert[2], daß sie die Entwicklung mit einem Lösungsmittelgemisch sich vollziehen lassen, dessen Polarität sich automatisch im Lauf der Entwicklung steigert, wodurch der Trenneffekt vergrößert werden konnte und gleichzeitig die Zahl der für die Trennung abzuwartenden Fraktionen verringert wird. Die Trennsäule wird hierzu durch die in Abb. 2 wiedergegebene Vorrichtung beschickt: In A ist ein 50%iges Gemisch von Chloroform und n-Butanol enthalten, in B reines Chloroform. Mit dem Abfluß von Lösungsmittel aus C durch die Säule sinkt der Druck über B, so daß auch

[1] Analyt. Chemistry **24**, 185 (1952). Howard Univ., Washington, D. C.

[2] Es wird auf den Versuchen von L. M. MARSHALL, J. M. ORTEN und A. H. SMITH, J. biol. Chemistry **179**, 1127 (1949), vgl. diese Z. **130**, 469 (1949/50) aufgebaut.

aus *A* Gemisch nachfließen kann, das zufolge seiner geringeren Dichte *B* z. T. durchströmt und nach *C* abfließen kann. In *C* entsteht auf diese Weise eine Lösung stetig steigender Alkoholkonzentration.

Ein Parallelversuch mit „leerer" Säule ergab, daß die Dichte und damit auch der Alkoholgehalt x (in Vol%) der aus der Säule abtropfenden Fraktionen (je 10 ml) bei 23° C der Gleichung gehorcht: $x = -151{,}49\varrho + 221{,}8$, wenn ϱ die Dichte bei 23° bedeutet.

Essigsäure und *Fumarsäure*, sogar *Milchsäure* und *Bernsteinsäure* werden in dieser Anordnung gut getrennt. K. Cruse.

Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen. *Zur Gehaltsbestimmung von Aneurinhydrochlorid und -mononitrat* arbeiteten C. W. Pifer und E. G. Wollish[1] eine Schnellmethode aus, die auf der direkten Titration der in Eisessig gelösten Salze mit Perchlorsäure beruht.

Arbeitsweise: Etwa 600 mg der Probe (entspr. 35—40 ml 0,1 n Perchlorsäure) werden genau gewogen und in einem Becherglas mit 80 ml Eisessig versetzt. (Wenn Aneurinhydrochlorid vorliegt, erwärmt man die Mischung bis zur klaren Lösung und fügt 10 ml einer 6%igen Quecksilber(II)-acetatlösung in Eisessig hinzu.) Dann titriert man mit 0,1 n Perchlorsäure (etwa 8,4 ml 70—72%ige Perchlorsäure werden mit Dioxan auf 1000 ml verdünnt). Die Bestimmung des Endpunkts kann photometrisch oder visuell erfolgen. Im letzteren Fall dient als Indicator eine 0,1%ige Lösung von Kristallviolett in Eisessig. 1 Mol Aneurin verbraucht 2 Äquivalente Perchlorsäure. Für die visuelle Titration sehr kleiner Aneurinmengen wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 50—60 mg der Probe (entspr. 30—35 ml 0,01 n Perchlorsäure) werden unter Erwärmen in 5—10 ml Eisessig gelöst. Nach dem Abkühlen setzt man 1 ml der Quecksilber(II)acetatlösung, 70—80 ml Benzol und 2—3 Tropfen des Kristallviolettindicators in der angegebenen Reihenfolge hinzu. Man titriert mit 0,01 n Perchlorsäure auf den gleichen Farbton, den man beim Einstellen der Lösung unter diesen Bedingungen erhält.

Die Methode ist nicht spezifisch für Aneurin, sondern erfaßt auch andere basische Stoffe, die als Zwischenprodukte bei der Synthese des Aneurins auftreten und mit denen Aneurinpräparate verunreinigt sein können. Wie diese Verbindungen nachgewiesen und gesondert bestimmt werden können, möge im Original nachgelesen werden. H. Sperlich.

In einer weiteren Arbeit behandeln C. W. Pifer und E. G. Wollish[2] allgemein *die potentiometrische oder visuelle Titration von Salzen organischer Basen in Eisessiglösung* mit Perchlorsäure. Das Verfahren beruht auf der Verdrängung der an die Base gebundenen Säure durch die auch im nicht wäßrigen Medium viel stärkere Perchlorsäure. Basen, die an Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff gebunden sind, können nicht unmittelbar titriert werden. Sie müssen zunächst mit Hilfe von überschüssigem Quecksilberacetat gemäß

$$2\ \text{Org. Base}\begin{pmatrix}\text{HCl}\\ \text{HBr}\\ \text{HJ}\end{pmatrix} + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \rightarrow 2\ \text{Org. Base}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) + \text{Hg}\begin{pmatrix}\text{Cl}_2\\ \text{Br}_2\\ \text{J}_2\end{pmatrix}$$

umgesetzt werden. Das entstandene Acetat der Base ist glatt titrierbar, ohne daß das daneben gebildete ganz undissoziierte Quecksilberhalogenid stört. Auch ein Überschuß an Quecksilberacetat (bis zu 3 g) ist unschädlich. Titriert man mit 0,01 n Perchlorsäure, dann soll jedoch der Überschuß an Quecksilberacetat 2 Mole

[1] J. Amer. Pharmaceut. Assoc., Scient. Ed., **40**, 609 (1951). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J.

je Mol Base nicht übersteigen. Die Temperatur der Probelösung soll unterhalb von 75° C liegen. Lösungen empfindlicher Substanzen kühlt man auf Zimmertemperatur ab. Steigender Dioxangehalt in der Probelösung vergrößert den Potentialsprung, doch sind potentiometrische Bestimmungen bei Gehalten von über 85% Dioxan nicht mehr gut möglich. Wegen des großen Ausdehnungskoeffizienten von Dioxan ist die Temperatur der Maßlösung zu kontrollieren. Wasser in der Probelösung unter 1% kann vernachlässigt werden. Bis zu 10 ml Wasser können durch etwa 5 min langes Erhitzen der Probelösung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unschädlich gemacht werden, doch ist das Verfahren bei primären oder sekundären Aminen, die dabei acetyliert werden, nicht anwendbar. Freie anorganische oder organische Säuren, Äthanol, Isopropylalkohol, Glycerin, Propylenglykol und Carbowachs stören nicht. Störend wirken dagegen Kationen. Als Indicatorelektrode dient die Glaselektrode, als Vergleichselektrode eine Kalomelelektrode. Zwecks genauer Bestimmung des Endpunktes liest man in seiner Nähe das Potential nach Zugabe von je 0,1 ml der Maßlösung ab und ermittelt rechnerisch oder graphisch das Maximum der Quotienten $\Delta E / \Delta V$. Statt potentiometrisch zu arbeiten, kann man in den Fällen, die einen großen Potentialsprung erwarten lassen, Kristallviolett als Indicator verwenden.

Zur Analyse wägt man in ein 250 ml-Becherglas soviel Substanz ein, als etwa 30 ml 0,1 n $HClO_4$ äquivalent ist, fügt 80 ml Eisessig zu und erwärmt, wenn nötig, zwecks Auflösung der Substanz. Man kühlt vor der Titration unter 75° C ab. Ist jedoch die Base an Halogenwasserstoff gebunden, dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab und fügt 10 ml Quecksilberacetatreagens (6 g Quecksilberacetat löst man in 100 ml heißem Eisessig) zu. Man titriert potentiometrisch mit 0,1 n Perchlorsäure (8,4 ml 70—72%ige Perchlorsäure löst man in 1 Liter Dioxan) oder visuell nach Zusatz von 0,5 ml Kristallviolettlösung (0,1%ig in Eisessig). Die visuelle Titration muß immer bei Zimmertemperatur und mit 0,1 n $HClO_4$ erfolgen, wogegen die potentiometrische auch mit 0,01 n Lösungen durchgeführt werden kann. Die Maßlösungen sind auf Kaliumhydrophthalat zu stellen. In dieser Weise bestimmen die Verfasser Salze von *Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen (Alkaloiden), quaternäre Ammoniumsalze, Vitamine*[1], aber auch *Sulfonium-* und *Diazoniumsalze*. Sulfate verbrauchen bei diesen Methoden nur 1 Mol Perchlorsäure je Mol neutrales Sulfat. Die relative Genauigkeit beträgt ± 0,1 bis ± 0,2%. Bei Anwendung des Verfahrens auf pharmazeutische Zubereitungen sind Kationen wie Na, Mg, Ca usw. auszuschließen. R. Lang.

C. W. Pifer und E. G. Wollish[2] berichten ferner über die *acidimetrische Titration von anorganischen Salzen in Eisessig mit Perchlorsäure*, die in p-Dioxan gelöst ist. Es können nur Salze titriert werden, die in Eisessig gelöst, sich wie Basen verhalten. Das allgemeine Verhalten von in Eisessig löslichen Salzen, ob sauer, basisch oder neutral stellen die Verfasser mit Hilfe eines Fisher Senior-Titrimeters fest, das mit einer Kalomel-, einer Glaselektrode und einem magischen Auge ausgerüstet ist. Zur Standardisation der Apparatur beschickt man das Titrimeter mit Eisessig bei 0,5 Volt Spannung zwischen den Elektroden und sorgt für eine ganz leicht geöffnete Stellung des magischen Auges. Nun ersetzt man den Eisessig durch eine 0,1 n Lösung des Salzes in Eisessig. Je nachdem, ob sich das magische Auge schließt, öffnet oder unverändert bleibt, verhält sich das Salz in Eisessig wie eine Säure, eine Base oder wie ein neutraler Stoff. Ein Maß für den relativen Grad der Acidität oder Basizität ist die Spannung, die zur Herstellung der Standardstellung des

[1] Vgl. auch C. W. Pifer und E. G. Wollish, J. Amer. Pharmaceut. Assoc., Scient. Ed. 40, 609 (1951); vgl. das vorhergehende Referat.

[2] Analyt. Chemistry 24, 519 (1952) Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.

magischen Auges erforderlich ist. Sauer verhalten sich z. B. Kaliumperchlorat, -hydrosulfat, -chlorid, -bromid und -jodid, basisch Kaliumacetat, -nitrat, -phosphate und die Kaliumsalze organischer Säuren. Neutral ist Quecksilberacetat. Durch Umsetzung mit Quecksilberacetat lassen sich Alkalichlorid, -bromid und -jodid z. B. gemäß

$$\underset{\text{sauer}}{2\,NaCl} + \underset{\text{neutral}}{Hg(C_2H_3O_2)_2} = \underset{\text{neutral}}{HgCl_2} + \underset{\text{basisch}}{2\,NaC_2H_3O_2}$$

in basisches titrierbares Salz umwandeln.

Zwecks Bestimmung löst man 3,5 Milliäquivalente des fein gepulverten Salzes in einem 250 ml-Becherglas in 80 ml Eisessig, wenn nötig unter Erwärmen. Schwer lösliche Salze wie Kaliumsulfat löst man zunächst in 5 ml Wasser und fügt dann Eisessig zu. Die Titration mit der Perchlorsäurelösung wird potentiometrisch ausgeführt. Handelt es sich um ein Chlorid, Bromid oder Jodid, dann fügt man vor der Titration 10 ml Quecksilberacetatreagens (s. oben) zu. In diesem Fall kann man auch Kristallviolett als Indicator verwenden.

Die Verfasser titrieren so an Natrium gebundenes Acetat, Azid, Borat, Bromat, Bromid, Carbonat, Chlorat, Chlorid, Cyanid, Fluorid, Hydrogencarbonat, Hydrophosphit, Hydrosulfit, Hydroxyd, Jodat, Jodid, Molybdat, Nitrat, Nitrit, Peroxyd, primäres, sekundäres und tertiäres Phosphat, Silicat, Sulfat, Sulfid, Sulfit, Thiocyanat und Wolframat. Die relative Genauigkeit beträgt ± 0,2%. Auch Salze von Al, NH_4, Sb, Ba, Bi, Cd, Ca, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, K, Ag, Sr und Zn lassen sich titrieren, vorausgesetzt, daß sie in Eisessig löslich und basisch sind. R. Lang.

Über die Titration von Cholinsalzen der Carbonsäuren berichten P. C. Markunas und J. A. Riddick[1] in Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen[2]. Diese hatten u. a. ergeben, daß reines Cholindihydrogencitrat durch Titration mit Perchlorsäure in *Eisessiglösung* genau bestimmt werden kann. Nach den neuen Versuchen ist die Methode auch gut geeignet zur Bestimmung von Citrat in technischer Qualität, ferner zur Bestimmung von reinem und technischem Cholingluconat, Cholinhydrogentartrat und ihren wäßrigen Lösungen. Wahrscheinlich können auch die Cholinsalze anderer Carbonsäuren auf die gleiche Art bestimmt werden. (Cholinchlorid kann nicht bestimmt werden.) Das Verfahren gibt auf ± 0,2% genaue Resultate. Die Genauigkeit ist also nicht geringer als die der acidimetrischen Verfahren in wäßriger Lösung. Äthylacetat, Äthyläther, Acetonitril, Aceton, p-Dioxan, Nitromethan, Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff stören die Titration der Cholinsalze nicht, wenn einer dieser Stoffe in bis zu 10%iger Menge in der untersuchten Lösung vorhanden ist. (Größere Konzentrate wurden nicht untersucht). Äthanol oder Methanol erniedrigen anscheinend etwas die Basicität der Cholinsalze, sie stören aber die Bestimmung nicht. — Zur Bestimmung löst man eine etwa 3,5 Milliäquivalenten des Salzes entsprechende Menge Probe in 30 ml Eisessig eventuell unter Erwärmen, kühlt dann auf Raumtemperatur und titriert mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in Eisessig. Das Titrationsende kann potentiometrisch mit der in wäßriger Lösung üblichen Arbeitsweise bestimmt werden oder visuell unter Verwendung von 1 Tropfen Kristallviolettlösung als Indicator. Liegt eine wäßrige Lösung des Cholinsalzes zur Untersuchung vor, so fügt man eine hinreichende Menge Essigsäureanhydrid zu, um alles Wasser in Essigsäure überzuführen, hält 5 min in sehr schwachem Sieden, kühlt auf Raumtemperatur und verfährt weiter wie angegeben. Ein Überschuß an Essigsäureanhydrid schadet nicht. W. Gottwald.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 312 (1952). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind.

[2] P. C. Markunas und J. A. Riddick, Analyt. Chemistry **23**, 337 (1951); vgl. diese Z. **137**, 215 (1952).

Salze von Ammoniak, aliphatischen Aminen und vielen anderen organischen Basen lassen sich nach J. S. Fritz[1] in *Äthylendiaminlösung* oder *Dimethylformamidlösung* mit Natriummethylat, das in Benzol-Methanol gelöst ist, titrieren. Die Stickstoffbase des Salzes wird in Freiheit gesetzt. Als Indicatoren dienen je nach Art des Lösungsmittels Azoviolett (p-Nitrobenzol-azoresorcin) oder Thymolblau. Salze zu starker Stickstoffbasen, wie Guanidin-hydrochlorid oder Trimethylphenylammoniumjodid und Salze von Stickstoffbasen, die an sehr schwache Säuren gebunden sind, sind nicht titrierbar. Wasser in geringer Menge (1 ml) stört nicht, wenn mindestens das 15fache Volumen Äthylendiamin zugegen ist. Diesen Umstand macht man sich zu Nutze, um Salze, die wie z. B. Ammoniumsulfat in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind, zu bestimmen. Man löst solche Salze erst in wenig Wasser und fügt dann Äthylendiamin im nötigen Überschuß zu. Dabei darf das Salz jedoch nicht wieder ausfallen. Aus wäßriger Lösung durch Äthylendiamin fällbare Salze wie Carbonate, Oxalate und Phosphate können nicht bestimmt werden. Äthylendiamin nimmt aus der Luft leicht Kohlendioxyd auf, weswegen die Titrationen möglichst gegen Luft geschützt auszuführen sind. Dimethylformamid ist als Lösungsmittel fast so gut brauchbar, wie Äthylendiamin doch sind Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat, Butylaminhydrochlorid und Salze mehrbasischer Säuren in Dimethylformamid unlöslich. Wasser in Dimethylformamid verursacht zu hohe Werte. Als Lösungsmittel sind gegebenenfalls auch Pyridin, Morpholin, Benzol-Methanol und Butylamin verwendbar. Azoviolett gibt scharfe Endpunkte (Umschlag von Rot nach Blau) in basischen Lösungsmitteln und ist der einzig brauchbare Indicator für Äthylendiaminlösungen. Auch in Dimethylformamid, nicht aber in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol oder Äther schlägt dieser Indicator scharf um. Thymolblau ist der beste Indicator in Dimethylformamid und anderen Lösungsmitteln, ausgenommen Äthylendiamin. Der Umschlagspunkt von Azoviolett liegt mehr auf der basischen Seite als der von Thymolblau, weswegen Azoviolett auch in Dimethylformamid oder Butylamin als Indicator vorzuziehen ist, wenn das Salz einer sehr schwachen Säure zu titrieren ist. Außer sauren Verbindungen (zu diesen sind auch die meisten anorganischen Schwermetallsalze zu zählen) stört reaktionsfähiges Halogen, wie z. B. Brom in β-Bromäthylaminhydrobromid. Diese Störung kann durch Verwendung von Benzol-Methanol als Lösungsmittel vermieden werden.

Es genügt, Lösungsmittel von handelsüblicher Reinheit zu verwenden. Benzol-Methanolgemische stellt man durch Versetzen von 4 Volumina Benzol mit einem Volumen absoluten Methanol her. Azoviolettlösung bereitet man, indem man 0,2 g p-Nitrobenzol-azoresorcin zu 100 ml Benzol fügt, erwärmt und filtriert. Thymolblaulösung durch Mischen von 0,3 g Thymolblau mit 100 ml Methanol. 0,1 n Natriummethylatlösung bereitet man nach J. S. Fritz und Lisicki[2]. Vor der Analyse neutralisiert man die Lösungsmittel, die häufig saure Verunreinigungen enthalten, durch Titration mit der Natriummethylatlösung gegen den gewählten Indicator. Die zu analysierende Substanz löst man in 15—20 ml neutralisiertem Lösungsmittel und titriert mit der 0,1 n-Natriummethylatlösung aus einer in 0,01 ml eingeteilten 10 ml-Bürette bis zum Farbumschlag nach Blau. Während der Titration bedeckt man den etwa 50 ml fassenden Titrierbecher, um Kohlendioxyd fern zu halten. Es sollen 4—9 ml Maßlösung verbraucht werden. Die Natriummethylatlösung stellt man alle 2—4 Tage auf reine Benzoesäure ein. Der Verfasser titriert in dieser Weise *Ammoniumjodid*, *Ammoniumsulfat*, *Butylaminhydrochlorid*, *Dibutylaminhydrochlorid*, *Methylaminhydrochlorid*, *m-Phenylendiaminhydrochlorid*, *Chininsulfat*,

[1] Analyt. Chemistry **24**, 306 (1952). Wayne Univ., Detroit I, Mich.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951); vgl. diese Z. **137**, 217 (1952).

p-Aminophenolhydrochlorid, *Coffeincitrat*, *6-Nitrochinolinperchlorat*, *Pyridinperchlorat*, *Pyridinpikrat* und *Phenanthrenpikrat*. Die Methode ist auf ± 0,3% genau, doch ist bei Ausschaltung aller Fehlerquellen noch größere Genauigkeit zu erreichen.

R. Lang.

Die Mikrotitration von Aminen mit Perchlorsäure in nicht wäßrigen Lösungsmitteln wurde von R. T. Keen und J. S. Fritz[1] in Anlehnung an frühere Arbeiten im Makrobereich[2] untersucht. Als Maßflüssigkeiten dienen 0,01 n bzw. 0,001 n Perchlorsäurelösungen in Eisessig, die aus der 0,1 n Lösung durch Verdünnen hergestellt werden. Als Indicator wird Methylviolett in Benzollösung verwendet, und zwar entweder als gesättigte Lösung oder als Lösung von 30 mg Farbstoff in 100 ml Benzol. Es werden Arbeitsvorschriften für das visuelle Titrationsverfahren mit unterschiedlichen Einwaagen und für die potentiometrische Mikrotitration mitgeteilt.

Visuelle Titration. 1. Man löst 0,03—0,08 Milliäquivalente (1—10 mg) des Amins in 5—10 ml eines der folgenden Lösungsmittel: *Eisessig*, *Acetonitril*, *Benzol*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Chloroform*, *Diäthylcellosolve*, *Äthylacetat*, *Äthylendichlorid*, *Nitrobenzol*. Der Lösung werden 2—3 Tropfen gesättigte Indicatorlösung zugefügt, worauf man mit 0,01 n Perchlorsäurelösung auf klares Blau (Verschwinden der Violettfärbung) derart titriert, daß die Maßflüssigkeit nahe dem Endpunkt in 0,01 ml-Anteilen zugesetzt wird. Die Maßflüssigkeit wird gegen Diphenylguanidin oder saures Kaliumphthalat eingestellt. — 2. Etwa 0,2 mg der Amine werden bestimmt, indem man die Einwaage in etwa 1 ml des gewählten Lösungsmittels löst, 1 Tropfen Indicatorlösung zusetzt und, unter Rühren (Magnetrührer) und Zugabe von jeweils 0,005 ml, mit 0,01 n Perchlorsäure titriert. Die Einstellung der Perchlorsäurelösung erfolgt gegen Diphenylguanidin in Chlorbenzol. — 3. Zur Bestimmung von 15—20 μ der Amine löst man die Probe in 1 ml Benzol und fügt 1 Tropfen der verdünnten Indicatorlösung zu. Die Titration führt man mit 0,001 n Perchlorsäure (Koch-Mikrobürette) in einem 15 ml-Zentrifugierglăschen bei Beobachtung in der Längsachse durch. Bei Verwendung einer kleinen Indicatormenge ist der Farbumschlag gut zu erkennen. Vom Titrationsergebnis ist der Verbrauch der indicatorhaltigen Blindprobe abzuziehen. Die Maßflüssigkeit wird gegen eine Lösung von Diphenylguanidin in 50 ml Chlorbenzol, die mit Benzol auf 1 Liter verdünnt wurde, gestellt. — Nach den vorstehenden Verfahren wurden *Anilin*, *Benzylamin*, *Brucin*, *Pyridin*, *2-Naphthylamin*, *Dibutylamin* auf etwa 1—2% genau bestimmt.

Zur potentiometrischen Titration mit Perchlorsäure bedienen sich Verf. des früher beschriebenen Glassilberdrahtelektrodensystems[3], das bei Mikrotitrationen infolge Fehlens der Salzbrücke oder Kalomelelektrode besonders günstig ist. Ein inertes Lösungsmittel für die Perchlorsäure, z. B. *Chlorbenzol* ist der Essigsäure vorzuziehen, da der Äquivalenzpunkt in dem indifferenten Lösungsmittel schärfer zu erkennen ist. Das Verfahren ist noch für die Titration von 0,0001 n Anilinlösung mit 0,001 n Perchlorsäure anwendbar.

H. Freytag.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 564 (1952). Wayne Univ., Detroit, Mich.

[2] Vgl. u. a. J. B. Conant und N. F. Hall: J. Amer. chem. Soc. **49**, 3047, 3063 (1927); vgl. diese Z. **137**, 215 (1952). — G. F. Nadeau und L. E. Branchen: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1363 (1935); vgl. diese Z. **109**, 56 (1937). — J. S. Fritz: Analyt. Chemistry **22**, 578, 1028 (1950); vgl. diese Z. **132**, 197 (1951); **134**, 123 (1951/52).

[3] J. S. Fritz: Analyt. Chemistry **22**, 1028 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52).

Titrationen in nicht wäßriger Lösung erörtern zusammenfassend im Rahmen einer „round-table discussion" J. A. Riddick, J. S. Fritz, Marion M. Davis, E. F. Hillenbrand und P. C. Markunas[1]. Diskutiert werden kurz die für diese Titrationen in Frage kommenden Indicatoren, Lösungsmittel und Maßlösungen, ferner Anwendungen, Genauigkeit, Störungen und Beschränkungen der Verfahren.
R. Lang.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Bei der mikroanalytischen Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen sind nach M. O. Koršun[2] keine langen Erhitzungszonen, d. h. lange Öfen und Rohre zur Verbrennung erforderlich. Man erhält auch bei der Analyse von leicht flüchtigen Substanzen befriedigende Resultate unter Verwendung eines 33—38 cm langen Rohres, das nur auf eine Länge von 8—10 cm im Ofen erhitzt wird. Die Oxydation zu CO_2 und H_2O bei pyrolytischer Zersetzung wird schon in einer sehr kurzen Zone, die durch eine Gasflamme erhitzt werden kann, in 2—3 sec erreicht. Die O_2-Geschwindigkeit bei diesen Verbrennungen beträgt 35—40 ml/min.
A. Trofimow.

Mit der Untersuchung und Beseitigung einiger Fehlerquellen bei der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen befassen sich P. Gouverneur, M. A. Schreuders und P. N. Degens jr.[3]. Die Methode von M. Schütze[4] mit der meist angewandten Abänderung von J. Unterzaucher[5] liefert bei Anwendung auf Substanzen mit sehr geringem Sauerstoffgehalt (Erdölprodukte) verhältnismäßig so hohe Blindwerte, daß die Ergebnisse unsicher werden. Analysenreine sauerstofffreie Kohlenwasserstoffe ergeben nach dieser Methode scheinbare Sauerstoffwerte von 0,3—0,6%, weil der bei ihrer thermischen Zersetzung freiwerdende Wasserstoff ebenso wie das sonst bei Gegenwart von Sauerstoff gebildete Kohlenmonoxyd aus dem von Unterzaucher eingeführten Jodpentoxyd elementares Jod entwickelt, welches titriert wird. Deshalb verlassen Gouverneur, Schreuders und Degens den jodometrischen Abschluß der Analyse und bestimmen das durch Umsetzung mit dem Jodpentoxyd aus dem CO entstandene CO_2 gravimetrisch. Gleichzeitig vermindern sie den Blindwert auf etwa 0,2 mg CO_2 (entsprechend 0,2% O bei 35 mg oder 0,04% O bei 200 mg Einwaage) dadurch, daß sie den als Trägergas benutzten Stickstoff nicht wie bisher mit erhitztem Kupfer, sondern mit Kohle bei 1100°C reinigen, das dabei gebildete CO mit Jodpentoxyd zu CO_2 oxydieren und an Natronasbest absorbieren. Der noch verbleibende Blindwert rührt nicht, wie zuerst vermutet wurde, von einer Umsetzung zwischen dem Quarzrohr mit der Kohlefüllung her ($SiO_2 + 3\,C = SiC + 2\,CO$), da der Einfluß dieser Reaktion erst oberhalb 1250°C störend wird und bei der normalen Arbeitstemperatur von 1100°C noch praktisch Null ist, sondern vom adsorptiv oder chemisch gebundenen Eigengehalt der Kohle an Sauerstoff, der auch durch noch so langes Ausglühen im Stickstoffstrom nicht restlos verschwindet, weshalb man nur so lange ausglüht, bis der Blindwert konstant geworden ist. Durch Glühen im Wasserstoffstrom den Blindwert extrem zu erniedrigen, was nach Versuchen der Verfasser möglich ist, hat den

[1] Analyt. Chemistry **24**, 310 (1952).
[2] Ž. anal. Chim. **7**, 96 (1952) [Russisch].
[3] Anal. chim. Acta **5**, 293 (1951). Koninkl. Shell-Lab., Amsterdam.
[4] Diese Z. **118**, 245 (1939).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).

umgekehrten Nachteil zur Folge, daß man bei anschließenden Analysen zu wenig Sauerstoff findet, weil die zu weitgehend an Sauerstoff verarmte Kohle einen Teil des aus der Analysensubstanz stammenden Sauerstoffs als oder über CO zurückhält. — Bezüglich Einzelheiten der Apparatur und der Durchführung der Bestimmung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. F. NEUMANN.

W. OTTING[1] kommt auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht, daß *der Blindwert bei der Mikrosauerstoffbestimmung auf die* von Eisenspuren der Kontaktkohle katalysierte Reduktion des Quarzrohres zurückzuführen sei. Mit etwas Fe-Pulver versetzter Kohlenstoff wurde im Quarzschiffchen bei 1100° C geglüht. Es zeigte an den Berührungsstellen mit Eisen, nach dem Herauslösen des entstandenen Eisenoxyds, mikroskopische Lochfraßstellen. An einem Gemisch von 35,4% Kohlenstoff, 60,2% Siliciumdioxyd und 4,40% Eisen wurde gefunden, daß bei 1100—1200°C 1 Mol Eisen in 46 Std die Reduktion von 5,4 Molen Siliciumdioxyd katalysiert, ohne daß die Reaktion zum Stillstand käme. Die Kontaktkohle soll also frei von störenden Verunreinigungen sein; metallhaltige Substanzen soll man nicht in einem neuen Quarzrohr verbrennen, sondern in einem gebrauchten mit einer schützenden Kohlenstoffschicht auf der inneren Quarzfläche. H. FREYTAG.

Zur Mikrobestimmung von Stickstoff nach DUMAS in schwer verbrennbaren organischen Verbindungen benutzen P. D. STERNGLANZ, RUTH C. THOMPSON und W. L. SAVELL[2] in Abänderung der Methode von W. ZIMMERMANN[3] eine der Abb. 1 (S. 62) zu entnehmende Apparatur. Aus zwei hintereinander geschalteten KIPP-Apparaten wird CO_2 entnommen. Hinter dem NIEDERL-Gasometer befindet sich eine gegenüber der Vorrichtung von ZIMMERMANN abgeänderte Mischkammer, deren spitz ausgezogenes capillares Ableitungsrohr durch einen Mikrogummistopfen in die Verbrennungsröhre führt. Der stationäre elektrische Ofen ist 520 mm lang, der bewegliche MEKER-Brenner hat einen Rost von 42 mm Durchmesser. In dem Nitrometer nach E. STEIH[4] befinden sich anstatt eines Eisendrahtes zum Freimachen der Stickstoffblasen von der Hg-Oberfläche[5] ein Stück Eisen, in Borosilicatglas (15 mm lang, 5 mm Durchmesser) eingeschmolzen, außerdem Stahlspäne, die sämtlich durch einen Hufeisenmagneten in der Zwischenschicht Hg/KOH gehalten werden. Die bleibende Füllung des Verbrennungsrohres (vgl. Abb. 1) besteht aus einer 27 cm langen Schicht von grobem CuO, die an zwei Stellen durch reduzierte Rollen aus Cu-Drahtnetz (von je 2,5 cm Länge) unterbrochen ist. Die auswechselbare Füllung besteht aus einer 3 cm-Schicht von feinem CuO, dem man 20 mg Cu-acetat zufügen kann. Die Einwaage wird in einem 5 cm-Porzellanschiffchen mittels eines Stückchens Pt-Draht, das man im Schiffchen beläßt, innig mit 50 mg Co_2O_3 gemischt. Das Schiffchen wird bis an den Rand mit feinem CuO bedeckt und bis an die 3 cm-Schicht in die Verbrennungsröhre hineingeschoben. Hierauf fügt man eine 2 cm-Schicht von feinem CuO hinzu und füllt den Rest der Röhre mit grobem CuO.

Nach Anschluß der Verbrennungsröhre an den Gasstrom sorgt man dafür, daß eine 4–5 cm-Schicht CuO außerhalb des stationären Ofens als kalte Zone bleibt. Die Luft wird durch CO_2 verdrängt, während der Ofen auf 700° C erhitzt wird. Bei etwa 550° C erfolgt der übliche Mikroblasentest. Dann wird der Hahn *D* geschlossen,

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 551 (1951). Max-Planck-Inst. f. mediz. Forschung, Heidelberg.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1027 (1951). Remington Rand, Inc., South Norwalk, Conn.

[3] Mikrochem. u. Mikrochim. Acta **31**, 42 (1943).

[4] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 513 (1946).

[5] R. POMATTI, Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 63 (1946).

E geöffnet und durch *F* die Verbindung mit der Außenluft hergestellt. Das CO_2 in der Mischkammer wird vom Hg durch Heben des Niveaurohres *c-2* verdrängt. Man stellt dann die Hg-Oberflächen auf gleiche Höhe und dreht den Dreiwegehahn *F* so, daß er die Verbindung mit dem Nitrometer herstellt. Um den Eintritt der Gase in das Nitrometer zu verhüten, wird *c-3* hochgehoben. Wenn der Ofen 700–750° C erreicht hat und 4 cm der Verbrennungsröhre rotglühend sind, beginnt man mit dem Erhitzen der Substanz. Man stellt den MÉKER-Brenner etwa 13 cm vom Schiffchen entfernt unter die Röhre und bewegt ihn langsam gegen den Ofen. Die erste Verbrennung dauert 7 min, die zweite 5 min. Ein rechteckiges 10 cm-Stück von Nichrom-Drahtnetz wird benutzt, um die Hitze gegen die Spitze der Röhre zu strahlen. *c-2* wird bei der ersten Verbrennung zur Vermeidung eines Überdrucks gesenkt. Am Ende der zweiten Verbrennung senkt man *c-2* so, daß sich seine Hg-Oberfläche

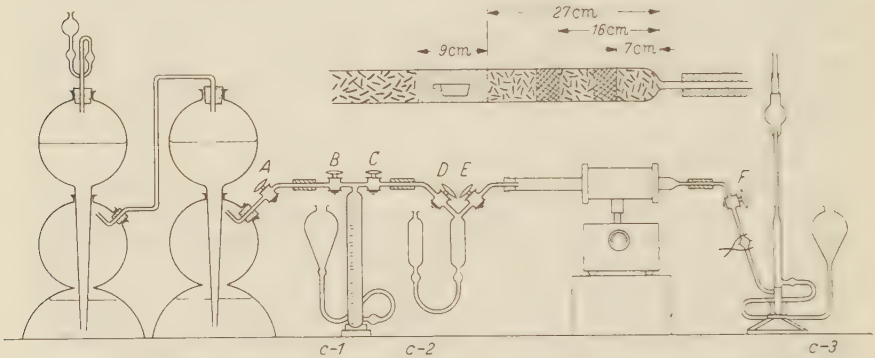

Abb. 1. Apparat zur Stickstoffbestimmung nach STERNGLANZ, THOMPSON und SAVELL.

etwa 5 mm unterhalb des Hg-Niveaus der Mischkammer befindet. Dann stellt man *c-3* in eine Höhe mit dem Fuß des Nitrometers ein. Die Hähne *C* und *D* werden so geöffnet, daß 50 ml CO_2 in 7 min aus dem Gasometer mit einem Druck von 50 mm Hg durchgeleitet werden. Nach Verdrängung der 50 ml CO_2 durch stufenweises Heben von *c-1* wird Hahn *D* geschlossen und die Gase in der Mischkammer werden in etwa 4 min durch stufenweises Heben von *c-2* verdrängt. *E* wird geschlossen und *c-2* bis zu einem Hg-Niveau von ca. 60 mm unter das der Mischkammer gesenkt. Zum Ausspülen wird CO_2 mit hohem Druck (100 mm Hg) in die Kammer gesteuert. Man spült mit je 30 ml CO_2 2—3mal, bis nur noch Mikroblasen zu beobachten sind. Das Volumen im Nitrometer wird nach 30 min unter Benutzung einer Volumenkorrektur von 1,1% abgelesen. Die Temperatur der Nitrometer-Umgebung gilt als Temperatur des aufgefangenen Stickstoffs. Diese Modifikation der ZIMMERMANNschen Methode liefert befriedigende Ergebnisse. H. FREYTAG.

Die Mikromethode der Stickstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER[1] wurde von A. DIRSCHERL, W. PADOWETZ und H. WAGNER[2] durch zwei Abänderungen verbessert. Die Zumischung von Sauerstoff zum Kohlendioxyd erfolgt mit dem in Abb. 2 wiedergegebenen Apparat. Durch Änderung des H_2O_2-Niveaus im Schenkel *R* läßt sich das O_2/CO_2-Verhältnis variieren bzw. die O_2-Beigabe unterbrechen, wenn die Sub-

[1] Vgl. J. UNTERZAUCHER: Chemie-Ing.-Techn. **22**, 128 (1950); vgl. diese Z. **132**, 294 (1951) und Mikrochem. verein. Mikrochem. Acta (Wien) **36/37**, 706 (1951); vgl. diese Z. **136**, 217 (1952).

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 271 (1951), Univ. Wien.

stanz verbrannt ist. Die Spülung erfolgt mit CO_2 allein. Zur Füllung des Verbrennungsrohres wird eine endständige Kupferschicht verwendet. Der dadurch mögliche Fehler infolge Reduktion von CO_2 zu CO wird durch ein Hopcalit-Röhrchen[1] zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer behoben. Ohne Hopcalit erhält man zu hohe Werte. Die Rohrfüllung umfaßt 180 mm CuO (700° C), 40 mm Ag-Wolle (400° C), 100 mm endständige Cu-Schicht (550—600° C) und 40 mm Hopcalitschicht (100° C). H. Freytag.

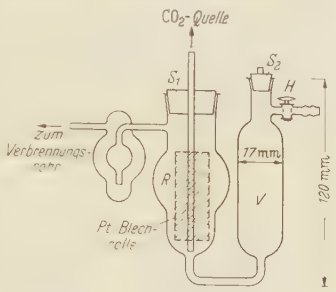

Abb. 2. *R* Reaktionsgefäß, *V* Vorratsgefäß für Wasserstoffperoxyd, *H* Hahn zum Einstellen des Wasserstoffperoxyd-Niveaus, S_2 Einfüllöffnung für Wasserstoffperoxyd. Die Schliffe S_1 und S_2 werden mit Kröxigschem Glaskitt eingekittet.

Über eine halbautomatische, mikrogasvolumetrische Schnellbestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen berichtet auf Grund langjähriger Erfahrungen an 10000 Substanzen verschiedenster Art H. Gysel[2]. Das Verfahren ist als Kombination der vom Verfasser schon früher beschriebenen Stickstoff-Schnellbestimmungsmethode[3], die sich zum ersten Male einer Umkehrspülvorrichtung bediente, und der von W. Zimmermann[4] angegebenen Modifikation (Druckausgleichsgefäß und Verbrennung im geschlossenen System) zu kennzeichnen. Die neue Methode gestattet die Ausführung von 16—18 N-Bestimmungen während 9 Arbeitsstunden. 80% der Analysenwerte lagen innerhalb der Fehlergrenze von ± 0,20%, 93% innerhalb von ± 0,30%. Die Einwaagen betragen gewöhnlich 3—5 mg, sie können aber unter günstigen Umständen auf 1,5—3,0 mg verringert werden, ohne die Fehlergrenze besonders zu vergrößern. Der elektrische Verbrennungsofen besteht aus zwei einzelnen, einem festmontierten (*A*) (vgl. Abb. 3a), der auf 800—850 C geheizt wird, und einem Schiebeofen (*B*), der mit 10—15 mm/min bewegt wird und eine Temperatur von 950° C aufweist. Das Verbrennungsrohr besteht aus Quarz und hält 300—500 Verbrennungen aus.

Zur Ausführung der Analyse überdeckt man die eingewogene Probe mit einer Mischung von 1 Vol.-T. CuO und 1 Vol.-T. Pb-Chromat ohne durchzumischen. Flüssige Verbindungen wägt man in einer Phiole ein, die geöffnet in die Oxydationsmischung im Porzellanschiffchen gesteckt wird. Den N-Gehalt der Phiole ermittelt man rechnerisch und zieht ihn von der gefundenen N-Menge ab. Das so vorbereitete Schiffchen *S* bringt man bei eingeschaltetem CO_2-Gegenstrom in das Verbrennungsrohr (Schaltung: D-J-H_1-F-H_2-Verbrennungsrohr-*Z*). *S* wird auf die Verlängerung der oxydierten Cu-Drahtnetzspirale a_1 gesetzt. Die Spirale hat mindestens 25 bis 30 mm Abstand vom Rohrende *Z*. Sie wird 10 sec lang mit CO_2 ausgespült, hierauf gibt man noch einem kurzen CO_2-Stoß in Richtung über H_1-*L*-*C*-*Z*. Etwa eingedrungene Luft wird hinausgeblasen. Dann werden *Z*, H_2 und *L* geschlossen, *K* des Expansionsgefäßes muß geöffnet bleiben. Beim eingeschalteten Schiebeofen setzt man den Vorschubmotor in Betrieb. Nach Verbrennung wird mit H_2 die Verbindung des Verbrennungsrohres zu Azotometer G_1 hergestellt. Dessen Feineinstellung wird vorerst geschlossen. Hat das Quecksilber in den Schenkeln des Expansionsgefäßes

[1] W. Kirsten, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 19, 325 (1947); vgl. diese Z. 137, 43 (1952).

[2] Helvet. chim. Acta 35, 802 (1952). Pharmaz. Abt. der CIBA Akt.-Ges., Basel.

[3] H. Gysel, Helvet. chim. Acta 22, 1088 (1939).

[4] Mikrochem. u. Mikrochim. Acta 31, 42 (1944).

die Ausgangsstellung wieder erreicht, so wird der Sperrhahn K geschlossen und die Spülphase eingeleitet. Die Expansionsgefäßschenkel werden während der Analyse nicht verstellt. Man stellt die Verbindung D-H_1-L-C her und spült mit CO_2 aus. Rasches Aufsteigen der Blasen im Azotometer ist erlaubt. Das Auftreten von Mikroblasen zeigt das Ende der Spülung an, worauf das zweite Azotometer G an das Verbrennungsrohr angeschlossen wird. H_1 und H_2 werden auf Umkehrspülung gestellt, so daß der Ofen für die nächste Analyse bereit ist. Die Blindwertbestimmung oder Leerverbrennung wird etwas anders als die übliche Verbrennung, aber empfindlicher ausgeführt. Nach dem ersten Auftreten guter Mikroblasen im Azotometer

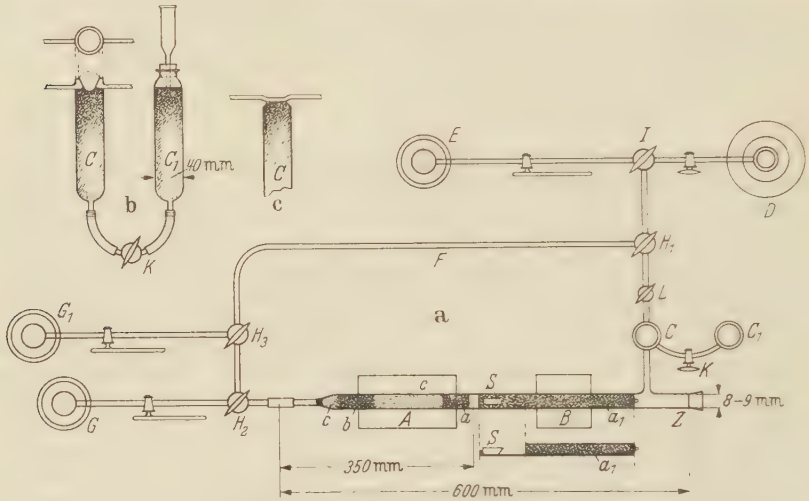

Abb. 3a – c. Schema der N-Bestimmungsapparatur nach H. Gysel.
a) Rohrfüllung: a + a_1 oxydierte Cu-Drahtnetzrollen; b reduzierte Cu-Drahtfüllung; c oxydierte Cu-Drahtfüllung; andere Bezeichnungen vgl. Text. — b) u. c) Expansionsgefäß (in Abb. 3a mit C-K-C_1 bezeichnet) mit auf eine Durchgangsrille reduziertem Gasvolumen. K Sperrhahn zur Verhinderung des Herunterdrückens des Quecksilbers in Schenkel C durch den Gasdruck des CO_2-Entwicklers während des Spülens.

wird L geschlossen und das Verbrennungsrohr über H_2 mit dem gewünschten, gefüllten Azotometer verbunden. Die Azotometerbirne legt man auf den Tisch (leichter Unterdruck im Verbrennungsrohr) und schaltet die Glühöfen ein. Undichtigkeiten der Apparatur sind auf diese Art sicher beim Ausspülen des Rohres nach der Leerverbrennung erfaßbar. Als Kontrollsubstanz wird zweckmäßig Cibazol (Sulfonamid) verwendet, da diese Art von Verbindungen bei Verbrennungen Schwierigkeiten bereitet. H. Freytag.

Die Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen durch Neßlerisieren untersuchten J. F. Thompson und G. R. Morrison[1] hinsichtlich des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Analysenergebnisse. Solche Faktoren sind die Art des Aufschlusses der organischen Substanz, die Zusammensetzung des Nesslerschen Reagenses, die Temperatur der Lösung während des Neßlerisierens, deren Alkalität, die Menge der aufgeschlossenen Substanz und Anwesenheit von Sulfat in der fertigen Lösung, die Wirkung der Zeit auf die Farbtiefe nach dem Neßlerisieren, die Zeitspanne zwischen Zugabe von Nesslers Reagens und von Alkali und die Ge-

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1153 (1951). Univ. of Rochester, Rochester, N. Y.

schwindigkeit des Mischens während des Neßlerisierens. Wenn die angegebenen Vorschriften eingehalten werden, ist es nicht notwendig, die Eichkurve vor jeder Versuchsreihe neu aufzunehmen. Das BEER-LAMBERTsche Gesetz ist erfüllt. An 6 an verschiedenen Tagen ermittelten Eichkurven ergab sich eine Standard-Abweichung von weniger als 2%. Die empfohlene Methode liefert bis zu 100 μg N befriedigende Ergebnisse. Wenn keine Substanzen anwesend sind, die Trübungen der zu colorimetrierenden Lösung verursachen können, so lassen sich noch ausreichende Resultate bis zu 150 μg N erzielen.

Für den Kjeldahl-Aufschluß werden je nach Art der zu erwartenden störenden Einflüsse auf die neßlerisierte Lösung folgende 3 Verfahren empfohlen:

1. Trübung der neßlerisierten Lösungen ist nicht zu erwarten: Zu der im 100 ml-KJELDAHL-Kolben eingewogenen Substanz fügt man eine Glasperle und 4 ml 3 n Schwefelsäure und erhitzt den Kolben, unter 45° geneigt, bis das Flüssigkeitsvolumen 1 ml beträgt. Die Perle muß hierbei in Bewegung bleiben (gegebenenfalls durch leichtes Klopfen an den Kolben darin unterstützt), um Substanzverluste durch Stoßen zu verhüten. Wenn das Schwefelsäurevolumen weniger als 1 ml beträgt und schwache weiße Dämpfe auftreten, hat der Aufschluß begonnen. Man verkleinert die Brennerflamme, so daß sich die Schwefelsäuredämpfe auf halbem Wege im Kolben und nicht erst im Hals kondensieren; die Perle muß noch von Flüssigkeit umgeben sein. Unter diesen Bedingungen erhitzt man 10 min lang und kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Man fügt 2 Tropfen 30%iges stickstofffreies Wasserstoffperoxyd zu, erhitzt 2 min lang wie vor und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nach dem Abkühlen spült man die Lösung mit etwa 15 ml Wasser in einen 25 ml-Meßkolben und versetzt mit 5%iger Natronlauge in 1 ml-Anteilen, bis ein sehr kleiner Tropfen Lösung auf Lackmuspapier neutrale oder alkalische Reaktion zeigt. Ein Überschuß von mehr als 1 ml Natronlauge führt beim Neßlerisieren zu Trübungen. Die alkalische Lösung wird zur Marke aufgefüllt und 20 ml werden zum Neßlerisieren entnommen.

2. Trübung der neßlerisierten Lösung durch Salze, Metalle usw. ist zu erwarten: Die Einwaage wird in einem 125 ml-KJELDAHL-Kolben mit 10 ml 3 n Schwefelsäure, 20 mg eines (3:1)-Gemisches von Kalium- und Kupfersulfat und einer Glasperle versehen. Die Lösung engt man auf 1 ml ein und verfährt wie unter 1. angegeben. Sobald die Lösung klar geworden ist, fügt man bei Raumtemperatur 20 ml 5%ige Natronlauge zu und schließt sofort an den Mikro-KJELDAHL-Destillationsapparat an. Der Ausstoß des Kühlers führt in einen 50 ml-Meßkolben und taucht unter die Oberfläche der darin befindlichen 4 ml 0,3 n Schwefelsäure. Man destilliert ca. 30 ml Wasser über, versetzt das Destillat mit 1 ml 5%iger Natronlauge und füllt zur Marke auf. 20 ml dieser Lösung verwendet man zum Neßlerisieren.

3. Ergibt sich beim Neßlerisieren der nach 1. erhaltenen Aufschlußlösung eine Trübung, so wäscht man die trübe Lösung mit 25 ml Wasser in einem 125 ml-KJELDAHL-Kolben und setzt eine Glasperle hinzu. Man fügt festes Kaliumjodid zu, bis die trübe orangefarbene Flüssigkeit klar geworden ist und eine schwache gelbe Färbung angenommen hat. Damit wird die Entwicklung des Gesamtstickstoffs als Ammoniak bei der Destillation sichergestellt. Hierauf destilliert man, wie unter 2. angegeben.

Neßlerisieren. 20 ml der nach obigen drei Aufschlußverfahren erhaltenen Stammlösungen bringt man in 50 ml-NESSLER-Zylindern im Wasserbad auf 20° C und leitet gleichzeitig Luft in raschem Strom durch die Flüssigkeit. Hierauf läßt man 1 ml NESSLERsche Lösung und anschließend 5 ml 5%ige Natronlauge an der Röhrenwand zufließen, stellt den Luftstrom ab, nimmt aus dem Wasserbad und mißt die Farbe genau 20 min nach der Natronlaugezugabe bei etwa 420 mμ (z. B.

mit KLETT-Colorimeter und CORNING-Filtern 3389 und 5113). In genau der gleichen Weise werden die Blind- und Vergleichsproben behandelt.

Das NESSLERsche Reagens wird zu diesen Bestimmungen nach F. C. KOCH und T. L. MCMEEKIN[1] bereitet. Man löst 22,4 g Jod in einer Lösung von 30 g KJ in 20 ml Wasser, verdünnt auf 200 ml und schüttelt mit 30 g reinem Quecksilber, bis die Färbung von Rötlichbraun nach Hellgelborange umschlägt. Dann filtriert man durch einen Sinterglastiegel (nicht durch Papier) vom Hg-Überschuß ab. Die NESSLER-Lösung ist brauchbar, wenn sie auf Stärkezusatz eine schwache Blaufärbung annimmt, die im KLETT-Colorimeter Ablesungen von 300—500 ergibt. Ist die Blaufärbung zu schwach (unterhalb 300), so gibt man einige Tropfen Jodlösung (7,5 g Kaliumjodid und 5,6 g Jod in 100 ml Wasser) zu, bis die angegebene Farbstärke erreicht ist. Befinden sich die Werte oberhalb 500, so ist der Lösung mehr Quecksilber zuzusetzen. H. FREYTAG.

Über die selektive Bestimmung verschieden gebundenen Stickstoffs nach einem abgeänderten Mikro-KJELDAHL-Verfahren hat MARGHERITA MARZADRO[2] bereits berichtet. In heterocyclischen Verbindungen kann der im und am Kern gebundene N ermittelt werden. In vorliegender Arbeit[3] werden die Untersuchungen auf verschieden substituierte Chinolinderivate ausgedehnt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Substituenten in 3- oder 4-Stellung am Chinolinring vermindern nicht die Stabilität des Rings gegen die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure, so wie es bereits für entsprechende Oxy- und Halogenpyridine beobachtet wurde. Die Amino-Gruppe in 3-Stellung macht den Kern nicht angreifbar. Die OH-Gruppe in 2-Stellung des Chinolinrings reicht nicht, zum Unterschied von 2-Oxypyridin, zur Schwächung des Ringes aus. 2-Oxychinolin und 2-Oxy-4-methylchinolin liefern nur spurenweise Ammoniakstickstoff, während 2-Oxy-4-methyl-6-methoxychinolin teilweise zu Ammoniumsulfat abgebaut wird. Die hydrierten Ringe zeigen unter dem Einfluß der Schwefelsäure Neigung zur Dehydrierung und geben ihren Stickstoff im allgemeinen nicht als Ammoniak ab. Weitere theoretische Erörterungen im Original. Die Kombination der Methode von DUMAS-ZIMMERMANN mit der entsprechend modifizierten Mikro-KJELDAHL-Methode stellt ein durch obige Regeln begrenztes Verfahren dar, das die selektive Bestimmung des Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinstickstoffs gestattet. H. FREYTAG.

Die volumetrische Amino-Stickstoff-Bestimmung in Glycin und Glycylpeptiden war Gegenstand einer Untersuchung von L. A. AE. SLUYTERMANN und M. KOOISTRA[4]. Da die Methode von D. D. VAN SLYKE (N_2-Entwicklung mit Nitrit) bei einigen Aminoverbindungen, z. B. Glycin und Glycylpeptiden, zu hohe Werte liefert, wurde von verschiedenen Autoren versucht, dem durch Zusatz von Kaliumjodid, Quecksilber oder Quecksilberacetat zu steuern[5]. Die Verf. untersuchten die Wirkung dieser Zusätze und außerdem die von LiBr. Sie arbeiteten unter folgenden Bedingungen: 3 ml einer Mischung von 2 ml Eisessig und 12 ml 30%iger Natriumnitritlösung wurden in die Reaktionskammer der üblichen mikrovolumetrischen

[1] J. Amer. chem. Soc. **46**, 2066 (1924); vgl. diese Z. **66**, 470 (1925).

[2] M. MARZADRO, Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 671 (1950); vgl. diese Z. **136**, 229 (1952).

[3] Ann. di Chimica **41**, 669 (1951); Rc. Ist. super. Sanità **14**, 668 (1951). Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 372 (1951). Ist. Super. di Sanità, Roma.

[4] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **70**, 1045 (1051). N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven u. Freie Univ. Amsterdam.

[5] A. B. KENDRICK u. M. E. HANKE, J. of Biol. Chem. **117**, 161 (1937); **132**, 739 (1940). — M. S. DUNN u. I. PORUSH, J. of Biol. Chem. **127**, 261 (1939).

Apparatur gegeben. Von den zu untersuchenden Substanzen wurde so viel eingewogen, daß ca. 1 ml Stickstoff bei jeder Bestimmung entwickelt wurde. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 5 min geschüttelt. Die Kaliumjodidmenge betrug 0,5 g in 100 ml Natriumnitritlösung. Von Quecksilber wurden einige Tropfen zugefügt, von Quecksilberchlorid wurden 40 mg $HgCl_2$ ml der Prüflösung zugesetzt. Zur Untersuchung der Wirkung von Lithiumbromid wurden die Proben in dessen gesättigten Lösungen gelöst und davon etwa 1 ml zu jeder Bestimmung entnommen. — In keinem der Fälle konnte eine bessere Reproduzierbarkeit als ca. 1% erhalten werden. Je größer die Abweichung vom theoretischen Wert ist, desto größer, bis zu $\pm 5\%$, ist die Fehlerbreite. Für Glycin und Glycylpeptide, in Wasser gelöst, kann am besten $HgCl_2$ angewendet werden. Löst man in LiBr-Lösung, so gibt zugefügtes Kaliumjodid befriedigende Resultate für Glycin. Für die untersuchten Glycylpeptide (Diglycin, Triglycin) ist bei Benutzung von Lithiumbromidlösung eine Korrektur von etwa 6% erforderlich, die ganz allgemein auch bei anderen Glycylpeptiden anzuwenden ist, da bei diesen die Abweichungen auf teilweise Abspaltung der endständigen Glycylgruppe unter Verlust von Kohlendioxyd[1] zurückzuführen sind. H. Freytag.

Eine neue Methode zur Schwefelbestimmung und gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Stickstoff in organischen Substanzen beschreiben P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova[2]. Sie beruht auf 30—40 min langer Erhitzung der Substanz mit Magnesiumpulver bei 550—650° C. Es bilden sich hierbei Magnesiumsulfid und Magnesiumnitrid. Bei Behandlung mit Säure entstehen H_2S und NH_3. Man bestimmt zuerst H_2S jodometrisch und dann NH_3 alkalimetrisch. Die Verbrennung erfolgt in einem Reagensglas. Nach dem Abkühlen wird das Reagensglas zerschlagen und in einen 0,5 l mit 50—80 ml Wasser gefüllten Rundkolben übergeführt, der mit einem Tropftrichter und einem Kühler versehen ist. Als Vorlagen dienen 3 hintereinander geschaltete Erlenmeyer-Kolben. Man gibt durch den Tropftrichter langsam 80—100 ml 12%ige Salzsäure. Der sich bildende Schwefelwasserstoff wird zum größten Teil im ersten Kolben (gefüllt mit 65 ml eines Lösungsgemisches mit 10% $ZnSO_4$, 10% Natriumacetat und 3—5 ml konz. Essigsäure) absorbiert. Der zweite Kolben enthält 50 ml, der dritte 25 ml des Gemisches. Man erwärmt den Rundkolben 20—25 min und treibt mit Wasserdämpfen den restlichen Schwefelwasserstoff ab. Im ganzen werden 70—80 ml Flüssigkeit abdestilliert. Der Inhalt der beiden ersten Kolben wird mit 25 ml 0,1 n Jodlösung versetzt, mit einigen Tropfen 12%iger Salzsäure angesäuert und nach 3 min wird der Jodüberschuß mit Thiosulfat titriert. Der Bestimmungsfehler beträgt 0,2—0,3%. Nach Wechseln der Vorlagen werden in den Kolben durch den Tropftrichter 50—60 ml 50%ige Lauge gegeben, NH_3 wird in 20—30 min destilliert und in titrierter Salz- oder Schwefelsäure aufgefangen. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen machen G. und M. Stefanović[3] auf die von O. Gasparini[4] vor fast 50 Jahren veröffentlichte, bisher aber wenig beachtete Methode der Elektrooxydation in stark salpetersaurer Lösung zu Sulfat aufmerksam, die besonders bei Serienanalysen mit Vorteil an Stelle der umständlicheren klassischen Methode von Carius angewendet werden

[1] M. Viscontini, Helv. chim. Acta **29**, 1491 (1946).

[2] Ž. anal. Chim. **7**, 116 (1952) [Russisch].

[3] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 506 (1952). Chem. Inst. der Serb. Acad. of Sci. und Chem. Inst. der Fac. of Sci., Belgrad (Yugoslavien).

[4] O. Gasparini, Gazz. chim. ital. **35**, 501 (1905); Chemiker-Ztg. **31**, 641 (1907); vgl. diese Z. **44**, 255 (1905); **58**, 493, 503 (1919).

kann. Die Methode von Gasparini wurde an biologischem Material und organischen Substanzen nachgeprüft. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt bei den einzelnen Substanzen verschieden und schwankt zwischen ± 1%, bei manchen Substanzen jedoch zwischen ± 0,2%. Der Zeitbedarf beträgt etwa 7 Std. — *Arbeitsweise.* Die in der Originalabhandlung abgebildete Apparatur besteht aus einem zylindrischen Zersetzungsgefäß (26 mm Durchmesser, 153 mm Höhe), das mittels Glasschliff einerseits mit einem Halmtrichter, andrerseits mit einer wasserbeschickten Vorlage verbunden ist. 15 bzw. 25 mm vom Boden entfernt befinden sich die beiden waagerechten runden Platinelektroden von 20 mm Durchmesser. In das Gefäß werden etwa 0,2 g Substanz, für biologisches Material 0,5—1 g, eingewogen. Nach dem Einfüllen von 15 ml Wasser in die Vorlage der Apparatur läßt man 15 ml Salpetersäure (D 1,42) zur Substanz zutropfen und elektrolysiert dann 6 Std lang mit 6 Ampere bei 2,5—4 Volt. Bei biologischem Material fügt man allmählich 5—7 ml HNO_3 zu und elektrolysiert zunächst ½—1 Std lang mit nur 2—3 Ampere. Nach dem Erkalten wird die gesamte Apparatur mit 100 ml heißem Wasser ausgewaschen, die Flüssigkeit quantitativ in ein Becherglas übergeführt. Dann vertreibt man die Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure, verdünnt auf 150 ml und bestimmt das Sulfat wie üblich als $BaSO_4$. K. Brodersen.

Über den Mechanismus der Silbersulfatbildung bei der Mikroelementaranalyse schwefelhaltiger organischer Verbindungen stellte M. O. Korštun[1] Untersuchungen an. Am Beispiel der Verbrennung eines Mercaptans (1-Methoxy-5-methylhexan-5-thiol-3-on) zeigt der Verf., daß der Schwefel fast ausschließlich zu SO_2 verbrennt, bei der Aufnahme durch das metallische Silber entsteht aber quantitativ Ag_2SO_4. An der Oxydation des Schwefeldioxydes ist das bei der Verbrennung entstehende Wasser nicht mit beteiligt, denn auch trockenes SO_2 wird im trockenen Sauerstoffstrom von erhitztem Silber quantitativ als Sulfat aufgenommen. Demgegenüber wird reines Silbersulfit in Abwesenheit von Silbermetall im O_2-Strom bei 650° C nicht zu Sulfat oxydiert, sondern zerfällt zum Teil unter SO_2-Entwicklung. Wenn also auf 650—800° C erhitztes metallisches Silber sowohl mit SO_2 als auch mit SO_3 oder mit Gemischen beider stets nur unter Bildung von Ag_2SO_4 reagiert, so muß man annehmen, daß das entstehende Silbersulfat selbst als Katalysator bei der SO_2-Oxydation wirkt. A. Trofimow.

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen, die für Reihenuntersuchungen geeignet ist, beruht nach S. J. Pirt und E. B. Chain[2] auf dem Aufschluß der betreffenden Substanz mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat in verschlossener Röhre. Der Niederschlag wird in der Aufschlußröhre abzentrifugiert und in Wasser durch Zugabe eines mit Silber-Halogeniden lösliche Komplexe bildenden Stoffes — im Falle von Chlor und Brom verwendet man Ammoniumhydroxyd, im Falle des Jodids Kaliumcyanid — gelöst. Die Silberhalogenid-Komplexe werden reduziert; man benutzt für Chloride und Bromide Hydrazinhydrat, für Jodid Zinkstaub. Es bilden sich metallisches Silber und Halogen-Ionen. Das Silber fällt aus, während die Halogen-Ionen in wäßriger Lösung verbleiben[3]. Die Halogenmenge kann nun entweder durch Titration des ausgefällten metallischen Silbers nach seiner Auflösung in Salpetersäure oder durch direkte Titration der Halogen-Ionen bestimmt werden. Für die Silberbestimmung benutzen die Verf. die potentiometrische Methode mit einer Glas-

[1] Ž. anal. Chim. **7**, 101 (1952) [Russisch].

[2] Atti Accad. naz. Lincei Ser. 8, **10**, 20 (1951). Istit. Sup. di Sanità, Roma.

[3] Ein ähnliches Verfahren vgl. G. Iwantscheff, Angew. Chem. **62**, 361 (1950); vgl. diese Z. **133**, 447 (1951).

bezugselektrode und einem Elektronenmillivoltmeter zur kontinuierlichen Ablesung[1], für die Halogenid-Ermittlung die Diffusionsmethode von E. J. Conway[2], die noch den Vorteil der Bestimmung des einen neben den beiden anderen Halogenen besitzt. Das argentometrische Verfahren liefert die genaueren Resultate.

H. Freytag.

Zur Halogenbestimmung in Verbindungen der Fettreihe verseift man nach A. K. Ruženceva und V. V. Kolpakova[3] in wäßrig-alkoholischer Lauge durch 1 Std Erwärmen bei 200° C im Autoklaven und bestimmt das Halogen-Ion nach Volhard oder potentiometrisch. 0,15—0,3 g Substanz werden in einer dünnwandigen Ampulle eingeschmolzen. In den Autoklaven werden 20 ml 0,5 n alkoholische Kalilauge und 0,15 ml 10%ige waßrige Natronlauge gegeben und dann wird die Ampulle, deren Ende vorher abgebrochen wird, mit der Substanz eingeführt. Der Autoklav wird geschuttelt und 1 Std bei 200° C Innentemperatur erhitzt. Nach beendetem Versuch wird der Autoklav abgekühlt, entspannt, der Inhalt in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt und das Halogen-Ion bestimmt. Feste Substanzen werden in einem Schiffchen abgewogen und eingeführt. Bei leichtflüchtigen Substanzen ist ein vorheriges Öffnen der Ampulle nicht erforderlich. Analysendauer 2 Std. Die Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit der Methode von Carius.

A. Trofimow.

Die Mikrobestimmung von Fluor in festen organischen Halogenverbindungen, die auch Stickstoff enthalten, führten R. R. Rickard, F. L. Ball und W. W. Harris durch Zersetzung der Probe bei 1100° C in einem Strom von feuchtem Sauerstoff und Colorimetrie des Fluorids mit einer Standard-Eisen(III)-Salicylsäurelösung aus. 200—1500 μg Fluor können so in 30 min mit einer mittleren Abweichung von 1—2% und einer Genauigkeit von 3,9% bestimmt werden. Verbrennungsröhren aus

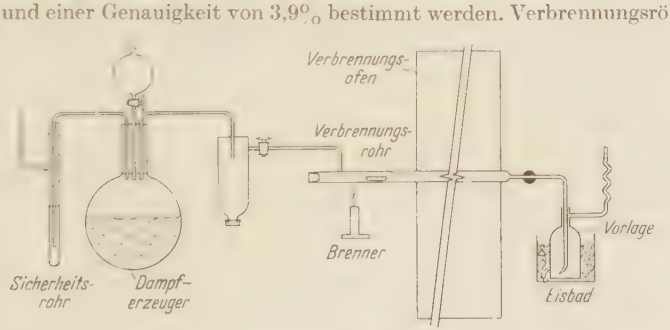

Abb. 4. Apparat zur Fluorbestimmung nach Rickard, Ball und Harris.

Quarz, platiniertem Quarz oder Platin ergaben keine merklichen Unterschiede in den gefundenen Fluorwerten. — Das zur Zersetzung dienende Gerät ist schematisch in Abb. 4 wiedergegeben. Das mit Hg beschickte Sicherheitsrohr und ein Fülltrichter sind an einen Dampferzeuger, der aus einem 1-Liter-Rundkolben besteht, angeschlossen. Ein Kondenstopf von 500 ml ist zwischen Dampfgenerator und Verbrennungsröhre eingeschaltet. Diese ist etwa 60 cm lang und besitzt 10 mm Innen-

[1] L. Lykken und F. D. Tuemmler, Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **14**, 67 (1942); vgl. diese Z. **129**, 73 (1949).

[2] Microdiffusion Analysis and Volumetric Error. London, Crosby & Lockwood.

[3] Ž. anal. Chim. **7**, 71 (1952) [Russisch].

[4] Analyt. Chemistry **23**, 919 (1951). Union Carbide and Carbon Corp., Oak Ridge, Tenn.

durchmesser. Ihr im Ofen befindlicher Teil ist mit Pt-Sternen beschickt. Die eisgekühlte Vorlage aus Borosilicatglas enthält 25 ml einer Fe(III)-Salicylsäurelösung, die man durch Zufügen von 80 ml einer 0,007 m Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zu 90 ml einer 0,01 m Salicylsäurelösung und Verdünnung auf 1 Liter mit einer Salzsäurelösung von p_H 3,1 herstellt. Diese Stammlösung weist einen p_H-Wert von 3,1 ± 0,2 auf. Sie wird vor Gebrauch 24 Std in dunkler Flasche aufbewahrt. Ihre Absorption ist bei 530 mμ im p_H-Bereich 2,9—3,2 maximal und bleibt wenigstens eine Woche konstant[1]. — Zur Ausführung der Bestimmung bringt man die Einwaage von 1—10 mg Substanz im Pt-Mikroverbrennungsschiffchen ca. 7,5 cm vom Ofeneingang entfernt in die Verbrennungsröhre und heizt den Kontaktteil des Verbrennungsrohres auf 1100° C. Der Dampfstrom wird auf eine Geschwindigkeit von 1 g/min eingestellt. Ein Brenner wird 5 cm vor der Stirnseite des Schiffchens eingesetzt und mit der Zersetzung der Probe gegen den Ofeneingang vorgeschoben. Die Bewegung des Brenners wird zur Sicherung völliger Zersetzung wiederholt. Dann entfernt man das Absorptionsgefäß, kühlt auf Raumtemperatur, überträgt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben und verdünnt mit Salzsäure von p_H 3,1 zur Marke. Man mißt die Absorption bei 530 mμ gegen eine Blindlösung (15 ml Stammlösung mit der Salzsäure auf 25 ml verdünnt) und entnimmt den Fluorgehalt einer entsprechenden Eichkurve. Störungen sind durch reduzierende Elemente, z. B. Schwefel, möglich, ebenso können P-haltige Verbindungen störend wirken infolge Bildung von Eisen(III)-Komplexen. Chlor, Brom und Stickstoff stören nicht. Um etwa vorhandene Alkali- und Erdalkalifluoride vollständig zu zersetzen, bettet man die Probe in U_3O_8 ein. H. Freytag.

Über die Jodbestimmung in organischen Substanzen stellten J. M^a. Clavera-Armenteros und L. Fernández-Sánchez[2] Untersuchungen an. Die Bestimmung bietet mitunter große Schwierigkeiten, die neben der großen Dampftension des Jods in den geringen Mengen liegen, in denen sich Jod in den Materialien vorfindet. Von Wichtigkeit ist die Art der Veraschung der organischen Substanz. Die Verfasser bewerkstelligen sie mit Schwefelsäure + Selen und Zusatz von Perchlorsäure. Sie geben eine entsprechende Arbeitsvorschrift. Das Jod wird hierauf in einer Destillationsapparatur freigemacht, im Wasserdampfstrom in eine mit Hypochlorit beschickte Vorlage übergetrieben und hier zu Jodat oxydiert. Man zerstört den Hypochloritüberschuß mit Salzsäure, setzt Kaliumjodid zu und titriert das dem Jodat entsprechende Jod mit Thiosulfatlösung. E. Baertich.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Jod und Quecksilber in organischen Verbindungen verwendet G. Stagno d'Alcontres[3] eine Modifikation des Jodbestimmungs-Verfahrens von E. Rupp und O. Lemke[4], bei welchem die Substanz im Kjeldahl-Kolben mit Schwefelsäure in Anwesenheit von Kaliumpersulfat und einer genau bekannten Menge Silbernitrat mineralisiert wird. Um Jodverluste durch Verflüchtigung zu vermeiden, ist auf den Kjeldahl-Kolben ein Na_2SO_3 enthaltendes Rohr aufgesetzt. Nach beendeter Zersetzung vereinigt man das Natriumsulfit mit der Lösung, oxydiert genau mit Permanganatlösung, filtriert vom abgeschiedenen Silberjodid, bestimmt den Silberüberschuß im Filtrat mit Rhodanidlösung nach Volhard und berechnet daraus den Jodidgehalt. — Die Modifikation von Stagno d'Alcontres besteht darin, daß statt Na_2SO_3 befeuchtetes

[1] Vgl. auch S. Lacroix und M. Labalade, Anal. Chim. Acta **4**, 68 (1950); vgl. diese Z. **133**, 293 (1951).

[2] Laboratorio (Granada) **6**, 525 (1951). Facultad di Farmacía, Granada.

[3] Ann. Chim. applicata **39**, 481 (1950). Univ. Messina.

[4] Vgl. diese Z. **97**, 180 (1934).

gekörntes Magnesiumoxyd zum Zurückhalten der Joddämpfe benutzt wird. Man erkennt etwa adsorbiertes Jod sehr empfindlich an der auftretenden Braunfärbung. Bleibt diese aus, so kann die Zufügung des Magnesiumoxydes zur schwefelsauren Lösung vor der Rücktitration des Silbers unterbleiben. Andernfalls löst man das Magnesiumoxyd in der mineralisierten Lösung, filtriert das abgeschiedene Silberjodid und kann nun entweder den Niederschlag waschen und wägen oder den im Filtrat befindlichen Silberüberschuß mit Rhodanid titrieren. Enthält die Substanz außer Jod auch Quecksilber, so sind sowohl die Wägung als auch die Titration mit Rhodanid durchzuführen. Bei der letzten wird die Summe von Quecksilber und Silberüberschuß erfaßt. Zieht man vom Rhodanidverbrauch die aus der AgJ-Wägung zu berechnende Silbermenge ab, so ergibt die Differenz die Menge Quecksilber. Die mitgeteilten Analysen zeigen mäßige Übereinstimmung mit den Sollwerten. A. KURTENACKER.

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Quecksilber und Halogenen oder Schwefel in stickstoffhaltigen Substanzen wurde von M. JUREČEK und M. VEČEŘA[1] in Fortführung früherer Versuche[2] ausgearbeitet. Die Verbrennung geschieht in einem Quarzrohr von 500 mm Länge und 10–11 mm Durchmesser (Abb. 5). An einem Ende besitzt das Rohr einen Innenschliff mit Capillarkanal. Die Gase treten in das Rohr durch eine vom anderen offenen Ende 25 mm entfernte seitliche Zuleitung ein. Das Absorptionsrohr B für Quecksilber ist auch aus Quarz, weist an einem Ende einen Außenschliff auf, am anderen ist es zu einem capillaren Schnabel ausgezogen. Es ist mit Au-Drahtwolle gefüllt. Den Schnabel verbindet

Abb. 5. Verbrennungsröhre zur Hg-Bestimmung in N-haltigen Stoffen nach JUREČEK u. VEČEŘA. *A* Verbrennungsröhre, *B* Absorptionsröhre, *C* Zylinderkörperchen, *S* Schiffchen mit Einwaage, *D* Absorptionsschiffchen mit $Na_2CO_3/MgO + Ag$.

man mit einer Aspiratorflasche. Der Pt-Kontaktstern (Pt) hat 70–80 mm Länge. Die Druckregulatoren, die Vortrockner-Röhre, der 3-Wegehahn und der Bläschenzähler mit der Trocknungs-U-Röhre sind die gleichen wie bei der C-H-Bestimmung. Der Bläschenzähler ist mit konzentrierter Schwefelsäure und die U-Röhre mit wasserfreiem $CaCl_2$ gefüllt. Ein Druckregulator ist mit der Sauerstoffbombe verbunden, der zweite mit der CO_2-Flasche. Die Füllung der Verbrennungsröhre geht aus Abb. 5 hervor. Den Pt-Stern erhitzt man auf helle Rotglut und das Absorptionsschiffchen auf dunkle Rotglut. Sind keine Halogene oder kein Schwefel vorhanden, benötigt man das Absorptionsschiffchen *D* nicht. In der ersten Verbrennungsphase (Verbrennung des Stoffes) hält man die Cu-Spirale durch Umhüllung mit nassem Filtrierpapier kühl. Nach dem Einschieben des Pt-Schiffchens mit 20–25 mg Einwaage stellt man den O_2-Strom auf 8 ml/min und schließt die gewogene Absorptionsröhre und die Aspiratorflasche an. Diese stellt man so ein, daß 10 ml Wasser pro Minute ablaufen. Hierauf verbrennt man wie üblich. Das mit Nitrat und HgO verunreinigte Quecksilber beschlägt die Wandung zwischen dem Absorptionsschiffchen und der Cu-Spirale. Nach vollständiger Verbrennung der

[1] Chem. Listy **45**, 445 (1951) [Tschechisch]. Čsl. chem. Betriebe, Pardubice-Rybitví.

Substanz schließt man den 3-Wegehahn an die CO_2-Flasche an und läßt im CO_2-Strom 10 min auskühlen. Dann bringt man den Ofen an die Stelle der Cu-Spirale und erhitzt sie auf helle Rotglut. Mit einem zweiten Heizmantel treibt man das Hg über das glühende Cu und mit einem Mikrobrenner in die Absorptionsröhre. Im übrigen verfährt man wie früher beschrieben[1]. Die Ergebnisse sind sehr gut.

H. Freytag.

Zur Selenbestimmung in Organoselenverbindungen ist nach E. S. Gould[2] die bisher geübte Methode der Flamm-Verbrennung nach I. D. McCullough, T. W. Campbell und N. J. Krilanovich[3] nicht für alle Verbindungsarten gleich gut geeignet. Selenverbindungen, die daneben auch Brom, Quecksilber oder Schwefel enthalten, können auf diesem Wege gar nicht analysiert werden; Verbindungen mit Se-O-Bindungen verbrennen meist unvollständig unter Hinterlassung eines Rückstandes, der bei zusätzlicher Erhitzung von außen sich oft halbexplosiv im Sauerstoffstrom zersetzt. Verfasser führt an 22 hochgereinigten Organoselen-Verbindungen der verschiedensten Klassen den Nachweis, daß sich deren Selengehalt nach der von C. K. Banks und C. S. Hamilton[4] entwickelten Methode leicht und quantitativ in Selensäure überführen läßt. Man zersetzt 10–20 mg Probe durch Erhitzen mit 3 ml konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Abrauchen der Säure. Behandlung der Verkohlungsprodukte mit rauchender Salpetersäure bis zur Aufhellung der Reaktionsmischung zu einem beständigen Gelb, das bei Abkühlung und vorsichtiger Verdünnung mit 25 ml sauerstofffreiem dest. Wasser verschwinden soll. Nach Zusatz von 3 g Harnstoff zur Zersetzung aller verbliebenen Stickoxyde fügt man 5 ml 2%ige Stärkelösung und etwas Eis zu, hierauf 1 g Kaliumjodid, und titriert nach 15 sec das ausgeschiedene Jod mit 0,05 n $Na_2S_2O_3$-Lösung[5]. Auf diese Weise werden Selenide, Selenophene, Diselenide, Selenoxyde, Selenone, Seleninsäuren, Selenocyanide usw. mit voll hinreichender Genauigkeit analysiert. Bei halogenhaltigen Verbindungen wird sofort mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure verkohlt, um die Entstehung flüchtiger Selenhalogenide zu unterbinden. So gelingt auch die Analyse dieser Verbindungen und von Verbindungen, die Halogen und Quecksilber enthalten. Für schwefelhaltige Selenverbindungen dürfte sich das Verfahren ebenfalls eignen, da der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird, die im Analysengang nicht stört. Auch die Halbmikrobestimmung von Selen in anorganischen Seleniden ist möglich. G. Peukert.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden

Literatur. E. Lehmann, *Chemisches Praktikum für Studierende der Landwirtschaft, der Tierheilkunde, des Gartenbaues und der landwirtschaftlichen Gewerbe.* Dritte, verbesserte Auflage. VIII, 152 Seiten mit 17 Abbildungen. Verlag von Paul Parey, Berlin und Hamburg 1952. Preis kart. DM 9,80.

Das vorliegende Praktikumsbuch ist für Studierende bestimmt, die Chemie nur am Rande betreiben und dem entsprechen die einfache, leicht verständliche Art

[1] M. Jurečeк, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**, 455 (1947).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1502 (1951). Brooklyn Polytechnic Inst., Brooklyn, N.Y.

[3] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 638 (1946).

[4] J. Amer. chem. Soc. **61**, 2306 (1939).

[5] Vgl. J. H. van der Meulen: chem. Weekbl. **31**, 333 (1934); vgl. diese Z. **101**, 57 (1935).

der Darstellung und die Auswahl des Stoffes. Dem Studierenden wird an Hand von Versuchen die Kenntnis der wichtigeren Elemente, ihrer Ionen und einfachen Verbindungen vermittelt. Es werden die Nachweisreaktionen der Kationen und Anionen behandelt, und den Abschluß des anorganischen Teiles bildet ein kurz gefaßter qualitativer Analysengang. An passenden Stellen werden in kurzen theoretischen Kapiteln die grundlegenden Begriffe, Gesetzmäßigkeiten usw. erläutert. Im organischen Teil sind Versuche zur Charakterisierung von Vertretern der verschiedenen Stoffklassen beschrieben, die teils nach didaktischen Gesichtspunkten, teils nach ihrer biologischen Bedeutung ausgewählt wurden. Das bereits in dritter Auflage erschienene Werk hat sich offenbar im Unterricht gut bewährt und wird seine besondere Aufgabe auch weiterhin erfüllen. A. Kurtenacker.

W. Ohlenschläger, *Die Aufarbeitung gebrauchter Industrieöle.* (Bd. 55 der Technischen Fortschrittsberichte, herausgegeben von B. Rassow.) VIII, 180 Seiten. Verlag Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig 1952. Preis geb. DM 9,60, brosch. DM 7,50.

Auf 14 Seiten gibt der Verfasser eine kurze Einführung über Herkunft, Wirkung und Einteilung der Schmiermittel. Die bekannten Anforderungen der DIN werden sehr kurz erläutert. Der Abschnitt Schneidöle enthält nicht mehr als die Überschrift. Auf 13 Seiten liest man, natürlich nur skizzenhaft, über die Prüfung der Schmiermittel. Literaturzitate konnten den infolge Kürze verständlichen Mangel mildern, sie sind aber durchweg erstaunlich alt. Das einzige Literaturzitat über die Temperaturabhängigkeit der Viscosität, die sonst nicht erwähnt ist, ist eine Arbeit von Walther von 1928. ASTM- und IP-Verfahren sind nicht berücksichtigt. Auf 20 Seiten wird dann das eigentliche Thema, die Aufbereitung gebrauchter Öle, abgehandelt, auch in äußerster Kürze, ohne eine einzige Skizze, also eigentlich große apparative Erfahrungen voraussetzend und doch für den Fachmann nicht viel Neues bringend. Von Wert dürften dagegen die zahlreichen Patentzitate auf 89 Seiten sein mit kurzen Inhaltsangaben. Es scheinen die Patente bis 1944, einzeln bis 1948, erfaßt zu sein, geordnet nach Ländern und nicht nur das Öl selbst umfassend, sondern auch die Aufbereitung von Bleicherden und Säureteeren (15 Seiten). Der Anhang enthält eine ganze Reihe zum Teil interessanter Tabellen, deren Zusammenhang mit dem behandelten Thema nicht immer klar wird. Das Stichwortverzeichnis bringt unter anderem noch eine Reihe interessanter Angaben über einige Öle für Spezialzwecke. 246 Literaturzitate bis 1944 beschließen das Buch. Für den Fachmann dürfte die große Zahl von Zitaten von Wert sein. Das Papier ist einfach, der Druck aber sauber. O. Sauter.

W. Schaefer, *Einführung in das Kunststoffgebiet.* XI, 550 Seiten mit 206 Abbildungen und 105 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig. K.-G., Leipzig 1951. Preis geb. DM 38,50.

Hervorgehend aus Einzelveröffentlichungen in der Gummi-Zeitung zwischen 1941 - 44 bringt der Verfasser in dieser leicht verständlichen Gestalt seine seit 1936 begonnene Sammlung und Überarbeitung der Literatur über dieses interessante Gebiet. Zunächst für den Studierenden als Lehrbehelf gedacht, findet man allein in über 400 Seiten einen Überblick über die Chemie der Hochpolymeren, die Formen und die Bildungsweisen der Moleküle. Ebenso sind die physikalischen Erscheinungen und Anschauungen über diese in viele Zweige der chemisch-technischen Industrie eingreifende Körperklasse erfaßt. Alle zur Zeit beachtenswerten Handelsprodukte einschließlich der Kunstfasern und der Werkstoffe aus den genannten Erzeugnissen sind behandelt. — Vom Standpunkt des Analytikers aus verdienen die Abschnitte über die Prüfung der Kunststoffe usw. ein besonderes Interesse, wenn auch ihr Schwerpunkt sich mehr nach der physikalischen Seite der technologisch-mechani-

schen, thermischen, optischen, elektrischen usw. Charakteristika neigt. Chemisch-analytisch werden die allgemeinen und besonderen Vorprüfungen der einzelnen Gruppen der Polymerisate wie der Polykondensate aufgezeigt, der Wert der Möglichkeiten der U.V.-Analyse wird herausgehoben und die Wirkungsformen der thermischen Zersetzungen werden erläutert. Ein allgemeiner Analysengang nach Bandel und Esch erlaubt mittels der Verseifungszahl bei Abwesenheit von Cl, P, S, N weitgehende Schlüsse; für solche Kunststoffe, die genannte Elemente enthalten, liegen besondere Methoden vor. Eine Tabelle der Ergebnisse bei der Anwendung der Reaktion nach Storch-Morawski für einzelne Stoffe ergänzt wirkungsvoll. Das Buch dürfte der Fachindustrie wertvolle Winke geben. W. Gottwald.

A. Wogrinz und J. Smelik. *Die Untersuchung und Richtigstellung galvanotechnischer Bäder und die Erprobung galvanotechnischer Metallniederschläge.* VII. 107 Seiten mit 33 Abbildungen und 5 Tabellen. Verlag für Jugend und Volk, Wien 1951. Preis DM 11,70.

Die vorliegende Druckschrift ist die zweite Auflage des 1937 unter dem gleichen Titel erschienenen Werkes[1]. Die frühere Einteilung des Stoffes ist im wesentlichen beibehalten worden. Da sich das Werk nicht in erster Linie an Chemiker, sondern vor allem an Praktiker wendet, sind die einzelnen Analysenverfahren ausführlich und leicht verständlich beschrieben, außerdem sind sie an vielen Stellen durch Berechnungsbeispiele weiter erläutert. Das Büchlein wird zweifellos auch in der neuen Auflage dem in Betracht kommenden Praktikerkreis wertvolle Hilfe leisten. Aber auch der Chemiker, der einschlägige Untersuchungen durchzuführen hat, wird sich aus dem Werk gern Rat holen. A. Kurtenacker.

Zur Schnellbestimmung des Sauerstoffs in Kohlen modifizierten Blanzat und Barbe[2] das Verfahren von Schütze-Unterzaucher[3] in einigen Punkten. *Ausführung:* 50 mg der zu untersuchenden Kohle von definiertem Feuchtigkeitsgehalt werden im Stickstoffstrom in einem Rohr aus gefrittetem Aluminiumoxyd auf 1200° C erhitzt und die sauerstoffhaltigen Pyrolyseprodukte werden beim Leiten über ebenfalls auf 1200°C erhitzten, gekörnten Benzolruß in CO übergeführt. Der verwendete Stickstoff ist Handelsprodukt, dessen niedriger Sauerstoffgehalt (30 Teile je Million) die Genauigkeit der Analyse nicht beeinträchtigt, da er im Blindwert berücksichtigt wird. Vor Eintritt in das Reaktionsrohr passiert der Stickstoff zwecks Reinigung drei U-Röhren, die mit H_2SO_4, KOH und P_2O_5 gefüllt sind. Die bei der Analyse aus dem Reaktionsrohr entweichenden Gase werden in einem je zur Hälfte mit Ascarit (NaOH-Asbest) und P_2O_5 gefüllten U-Rohr von S-haltigen Gasen (H_2S, CS_2, COS) befreit und getrocknet. Die CO-Oxydation zu CO_2 erfolgt bei Raumtemperatur mit einem nach Berret und Poirier[4] hergestellten Gemisch von 30 g Silicagel, 24,6 ml konz. Schwefelsäure und 30 g J_2O_5, das sich in einem etwa 38 cm langen, an mehreren Stellen verengten Rohr befindet. Die entstandenen Joddämpfe werden vor Austritt aus dem Rohr durch einen mit gesättigter KJ-Lösung getränkten und dann getrockneten Wattepropfen zurückgehalten. CO_2 wird schließlich in einem gewogenen Ascarit-P_2O_5-Rohr absorbiert und aus der Gewichtszunahme bestimmt. Der Blindwert der gesamten Apparatur soll 1 mg nicht überschreiten und Parallelbestimmungen des Blindwertes sollen sich um nicht mehr als 0,2 mg unterscheiden (entsprechend 0,15% Sauerstoffgehalt der Kohle bei 50 mg Einwaage). Das Verfahren liefert mit reinen sauerstoffhaltigen Verbindungen

[1] Vgl. diese Z. **111**, 296 (1937/38).
[2] Bull. Soc. chim. France **1952**, 569. Lab. de Chim. anal. du Cerchar.
[3] Diese Z. **118**, 245 (1939/40); Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
[4] Bull. Soc. chim. France [5] **16**, II, 539 (1949).

auf etwa 0,2—0,3% stimmende Werte. Ein Schwefelgehalt der Kohle stört nicht, dagegen machen sauerstoffhaltige mineralische Beimengungen der Kohle die Bestimmung unsicher. Das Verfahren eignet sich daher nur zur Untersuchung aschenarmer Kohlen. Eine Analyse dauert etwa 50 min. W. Gottwald.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in Kohlen entwickelten H. Guérin und Marthe Bastick[1]. Die Methode beruht auf einer im Vakuum (also nicht im inerten Gasstrom wie bei anderen Verfahren) bei 1000° C vorgenommenen Pyrolyse, der Verkrackung der entstehenden Produkte an Kieselsäure sowie auf der gasometrischen Bestimmung der sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Das Verfahren gestattet, die Freisetzung von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur zu verfolgen und kann zur Kennzeichnung der Kohlen dienen, da nach den bisherigen Versuchen die Verteilung des Sauerstoffs auf CO, CO_2 und H_2O bei derselben Kohle bemerkenswert konstant ist. Man verwendet 0,5 g des Brennstoffs, erhitzt auf 1000° C und läßt die entweichenden Gase über die 50 cm lange Schicht von Quarzkörnern, die auf 900° C erhitzt werden, streichen. Der Druck wird durch eine Sprengelpumpe auf 5 mm gehalten. Die Gase werden durch ein System von Kondensatoren geleitet, wobei nur der Wasserstoff gasförmig bleibt und durch die Pumpe entfernt wird. Wasser, Kohlendioxyd und die C_2-Kohlenwasserstoffe werden in einer Gefrierfalle bei —195° C kondensiert. Kohlenmonoxyd, Methan und Stickstoff werden von mit flüssigem Stickstoff gekühltem Silicagel absorbiert. Das später auf +150° C erhitzte Silicagel gibt das CO-CH_4-N_2-Gemisch frei, in dem dann CO durch Absorption im Reagens von Lebeau und Bedel bestimmt wird. Die andere Gefrierfalle erwärmt man auf —80° C und dann auf normale Temperatur. Das gasförmig entweichende CO_2 ermittelt man durch Absorption und den Wasserdampf nach Reaktion mit Natrium als Wasserstoffäquivalent. Die Ergebnisse sind mit den nach anderen Methoden erhaltenen durchaus vergleichbar. H. Freytag.

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Kohlen ist nach H. W. Deinum und M. L. Goedkoop[2] die indirekte Methode ungenau, weil die Kohle beim Erhitzen an der Luft infolge Sauerstoffaufnahme Gewichtsänderungen erleidet. Auch bei der direkten Feuchtigkeitsbestimmung ist der Luftsauerstoff sorgfältig auszuschalten. Die Verfasser treiben also die Feuchtigkeit bei 105° C im Stickstoffstrom aus und fangen das Wasser zur Wägung in Anhydron auf. Der einer Stahlflasche entnommene Stickstoff passiert einen Druckregler und einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenzähler und wird dann durch eine mit Steinkohle (Ess-Kohle) gefüllte Säule geleitet, die auf 300° C erhitzt wird. Bei dieser Temperatur ist die Kohle ein sehr wirksames Mittel, um Reste von Sauerstoff aus dem Stickstoff zu absorbieren. Nach dem Trocknen durch Silicagel und Anhydron tritt der Stickstoff in das mit Schliffstopfen versehene Trockenrohr seitlich ein. Nach Einschieben des Nickelschiffchens mit der Probe wird das Rohr in einem Ölthermostaten auf 105° C erhitzt. Die mit Anhydron beschickte U-Absorptionsröhre für die Feuchtigkeit ist mittels Glasschliff mit der Trocknungsröhre verbunden. In der Austrittsöffnung der Trocknungsröhre ist noch eine Ag-Drahtspirale angebracht. Den Stickstoff leitet man 15 min lang mit 36 l/Std durch; seine Geschwindigkeit wird auf 1 l/Std herabgesetzt, wenn keine Probe im Gerät ist. Die Auswaage des Absorptionsrohres erfolgt 30 min nach Erreichung des Gleichgewichts und Herstellung des Druckausgleichs. Die Einwaagen betragen ca. 2 g (auf 0,2 mg genau). Bei Feuchtigkeitsgehalten von mehr als 5% trocknet man 1 Std lang. Nach der neuen Methode werden bis zu 1% höhere Wassergehalte gefunden als nach dem indirekten Verfahren. H. Freytag.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **234**, 218 (1952).

[2] Chem. Weekbl. **1952**, 170 (Holländisch).

Schädlingsbekämpfungsmittel. H. V. Claborn und H. F. Beckman[1] geben eine Methode zur Bestimmung des Insecticids 1,1,1-*Trichlor*-2,2- bis (*p-methoxyphenyl*)-*äthan*, („*Methoxychlor*") in Milch und Fetten an. Das Methoxychlor wird dem in n-Hexan gelösten Fett durch Extraktion mit Nitromethan entzogen und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mit rauchender Salpetersäure nitriert. Das Nitroderivat gibt mit Natriummethylat einen charakteristischen blauen Farbstoff. DDT und TDE [1,1-Dichlor-2,2- bis (p-chlorphenyl)-äthan] stören bei dieser Arbeitsweise nicht, wenn sie neben Methoxychlor nur in kleinen Mengen vorhanden sind.

Aufstellen der Eichkurve: 100 mg reines Methoxychlor werden in 100 ml Alkohol gelöst. 5 ml dieser Lösung werden mit Alkohol auf 100 ml verdünnt (1 ml = 50 μg). In 4 Reagensgläser (25 × 200 mm) werden je 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 ml der Standardlösung gegeben. Das Lösungsmittel wird im Dampfbad abgedunstet und die letzten Spuren durch einen leichten Luftstrom entfernt. In die abgekühlten Reagensgläser gibt man je 5 ml rauchende Salpetersäure (D 1,49 — 1,50) und erhitzt 30 min im siedenden Wasserbad. Dann nimmt man die Gläser heraus, gibt in jedes 25 ml eisgekühltes destilliertes Wasser und überführt ihren Inhalt in 125 ml-Scheidetrichter, wobei man einmal mit 25 ml Wasser und zweimal mit je 25 ml n-Hexan nachspült. Man schüttelt 2 min kräftig durch, verwirft die wäßrige Schicht und wäscht nacheinander mit 10 ml Wasser, 20 ml 5%iger NaOH-Lösung (1 min) und zweimal mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung. Die Hexanlösung wird durch einen mit n-Hexan angefeuchteten Wattebausch in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben filtriert. (Die Watte ist zuvor im Soxhlet mit Aceton zu extrahieren.) Der Scheidetrichter wird zweimal mit je 10 ml n-Hexan nachgespült. Man destilliert das Lösungsmittel ab und entfernt sorgfältig die letzten Spuren mittels eines Luftstroms, löst den Rückstand nach dem Abkühlen in 2 ml trockenem Benzol, fügt 4 ml einer 10%igen Natriummethylatlösung in wasserfreiem Methanol hinzu, läßt 15 min unter gelegentlichem Umschwenken stehen und mißt die Extinktion bei 590 mμ gegen eine Mischung von 2 ml Benzol und 4 ml Natriummethylatlösung.

Bestimmung von Methoxychlor in Fett: 10 g Fett werden in 125 ml n-Hexan gelöst (bei mehr als 10 Teilen Methoxychlor je Million nimmt man weniger Fett). Man rührt die Lösung mit 20 g wasserfreiem Natriumsulfat und hierauf mit 1 g Filtrierpapierfasern gut durch, filtriert in einen 500 ml-Scheidetrichter, wäscht mit wenig n-Hexan nach, versetzt das Filtrat mit 50 ml Nitromethan und schüttelt 2 min kräftig um. Nach der Schichtentrennung läßt man das Nitromethan in einen zweiten 500 ml-Scheidetrichter ab, der 50 ml n-Hexan enthält. Die Extraktion wird dreimal mit je 50 ml Nitromethan wiederholt. Die im zweiten Scheidetrichter gesammelten Extrakte werden mit dem n-Hexan durchgeschüttelt und in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben abgelassen. Man wäscht den Scheidetrichter noch einmal mit 50 ml Nitromethan nach und destilliert das Lösungsmittel bis auf 10 ml ab. Der Rest wird auf dem Dampfbad vorsichtig abgedunstet. Dann spült man den Rückstand mit 15—20 ml Aceton in ein großes Reagensglas (25 × 200 mm) und dampft das Aceton ab. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 5 ml rauchender Salpetersäure und verfährt weiter wie oben beschrieben. *Bestimmung von Methoxychlor in Milch:* Aus 100 ml Milch wird das Fett nach der Methode von R. H. Carter[2] extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels löst man das Fett in 200 ml n-Hexan und verfährt weiter wie vorstehend beschrieben.

H. Sperlich.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 220 (1952). Bur. Entomology and Plant Quarantine, US. Dep. Agric., Kerrville, Tex.

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 54 (1947).

Für die Bestimmung von *Heptachlorcyclohexanen in Hexachlorcyclohexanen* überführen R. Riemschneider, R. Claus und H. Schneider[1] das Gemisch durch Zinkstaubreduktion in Chlorbenzol und Benzol, die sich nach Williams und Daniels[2] refraktometrisch nebeneinander bestimmen lassen. 96—98%ige Umsetzung findet statt, wenn 25 g Probe mit 15 g Zinkstaub in 10 ml Wasser 2 Std bei 45—85° C miteinander reagieren. Zu heftige Zinkstaubbehandlung kann zur Bildung von 1,2,4-Trichlorbenzol führen, das zu hohe Gehalte an Hepta vortäuschen würde. Die Brauchbarkeit der Methode ist für Gemische (aus verschiedenen Isomeren) mit 0—25% Gehalt an Hepta belegt; höhere Gehalte kommen praktisch nicht vor. Abwesenheit von Oktachlorcyclohexanen ist erforderlich.

W. Fischer.

K. Stübner[3] konnte *DDT* fluorescenzmikroskopisch von den Trägerteilchen der Zubereitungen unterscheiden. Hierdurch werden auf schnelle und bequeme Weise Aussagen über die Teilchengröße und den Verteilungszustand des Wirkstoffes möglich. Es wurde eine Zeiss-Luminescenzeinrichtung mit den Filtern BG3/4 und 2 mm und UG 1/3,5 und 1,5 mm für das Erregerlicht benutzt, dazu verschiedene Okularfilter-Kombinationen. Günstigste Vergrößerung: 170—340fach. Bei OK.-Filter GG9/GG11 leuchtet DDT zitronengelb auf tiefblauem Grund, bei GG9/OG1 orange auf schwarz, bei GG9 rosa auf strahlend hellblau. Wenn auch reine Trägerstoffe wie Schiefermehl und Kaolin nicht leuchten, müssen eventuelle organische Verunreinigungen als Fehlerquelle in Betracht gezogen werden. Zur Verstärkung des Fluorescenzlichtes färbt man am besten mit Rhodamin O oder Eosin an (1:1000), aber auch Auramin, Acridingelb, Coriphosphin und Fluorescein sind geeignet. Die überschüssige Farbstofflösung wird durch mehrfaches Zentrifugieren entfernt. Hexachlorcyclohexan scheint bei diesem Verfahren nicht sichtbar zu werden. Über das Verhalten der zahlreichen anderen Halogenkohlenwasserstoff-Insecticide liegen keine Angaben vor. W. Fischer.

Für die Bestimmung von Isopropyl-N-phenylcarbamat (IPC), einem bereits viel verwendeten selektiven Unkrautbekämpfungsmittel, kommt sowohl die N-Bestimmung nach Kjeldahl als auch die Messung des durch Hydrolyse entbundenen CO_2 in Betracht. L. N. Gard[4] bevorzugt das letztgenannte Verfahren wegen des günstigeren Umrechnungsfaktors (24,55% CO_2-Gehalt gegenüber 7,82% N-Gehalt). Die bei verschiedenen Kohlensäureestern glatt verlaufende alkalische Verseifung gibt hier merkwürdigerweise unbefriedigende Werte, quantitativ geht jedoch die Verseifung mit nichtflüchtigen Mineralsäuren vonstatten. Als Apparatur wird empfohlen: ein 250 ml-Weithals-Erlenmeyer als Zersetzungsgefäß (A), daran mittels dreifach durchbohrten Stopfens angeschlossen: Zehnkugelrohr als Waschvorrichtung für die durchzusaugende Luft (B), Tropftrichter (C), Rückflußkühler (D). Der Kühler führt zu einem mit Natronlauge beschickten Absorptionsturm (E), der an die Saugvorrichtung angeschlossen ist. — 2,5—3,0 g Wirkstoff werden in A eingewogen und mit 5 ml dest. Wasser sowie 5 Glasperlen versetzt. B wird mit verdünnter Kalilauge, E mit 40,0 ml n Natronlauge beschickt. Nach kurzem Durchsaugen von Luft läßt man aus C 30 ml einer Mischung von 9 ml konz. H_2SO_4 und 91 ml 85%iger H_3PO_4 zufließen, erhitzt A zunächst vorsichtig und erhält später unter ständigem Saugen 45 min lang in gleichmäßig ruhigem Sieden. Der Inhalt

[1] Anz. Schädlingskunde **25**, 89 (1952).

[2] J. Amer. chem. Soc. **49**, 1679 (1927).

[3] Anz. Schädlingskunde **25**, 97 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1685 (1951). Columbia Chem. Div., Pittsburgh Plate Glass Co., Barberton, Ohio.

von E wird dann in einem 600 ml-Becher mit dest. Wasser auf etwa 400 ml verdünnt und mit 50 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung 1 min kräftig durchgerührt. Sodann titriert man, ohne den $BaCO_3$-Niederschlag abzutrennen, mit n HCl zurück (Indicator: Phenolphthalein). Die Werte eines Blindversuches sind vom Laugenverbrauch abzuziehen. Liegen Fertigpräparate mit carbonathaltigen Trägerstoffen vor, so ist vom Gesamt-CO_2-Wert auch diejenige Menge CO_2 abzuziehen, die eine Probe mit sehr verdünnter H_2SO_4 ohne Erhitzen in der Apparatur entwickelt.

$$\% \text{ IPC} = \frac{\text{ml NaOH} \times \text{N} \times 0{,}08961 \times 100}{\text{Einwaage}}.$$

Bei Verwendung des reinen Wirkstoffes vom Smp. 86,9—87,1° C wurden mindestens 99% mit einem Fehler von ± 0,2% wiedergefunden. Wird Diphenylharnstoff als Verunreinigung vermutet, so muß IPC davon vor der Analyse durch Lösen in Perchloräthylen bei 25° C getrennt werden; der Harnstoff bleibt zurück. Die beschriebene CO_2-Methode ist auch auf verwandte Carbamate, z. B. auf Glykolester anwendbar. W. Fischer.

Zur quantitativen Bestimmung von α-Naphthylthioharnstoff teilt G. A. Hunold[1] ein Verfahren mit, das auf der Abspaltung von α-Naphthylamin beim Kochen der Thioharnstoffverbindung mit 60%iger Schwefelsäure beruht. Das α-Naphthylamin kann titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt werden.

Extraktion des Wirkstoffs: 2—3 g der Probe werden mit 25 ml Methanol auf dem Wasserbad 25—30 min zum Sieden erhitzt (Steigrohr). Der Extrakt wird durch ein Filter dekantiert, das sich in einem Heißwassertrichter (50° C) befindet. Man wäscht 2—3mal mit wenig Methanol nach, dunstet die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad ein und trocknet kurze Zeit im Vakuum über Schwefelsäure. Zur Entfernung von freiem α-Naphthylamin wäscht man mit wenig Kohlenstofftetrachlorid. Man sammelt die Substanz in einem Glasfiltertiegel G4, trocknet, wägt und bestimmt den Schmelzpunkt.

Spaltung mit 60%iger Schwefelsäure: Etwa 80—100 mg Wirkstoff werden in einem Schliffrundkolben mit 25 ml 60%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler 1 Std über kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen spült man das Reaktionsgemisch in einen 1 l-Langhalskolben und versetzt es portionsweise unter ständiger Kühlung und dauerndem Umschwenken mit 30—35 g festem NaOH bis zur Neutralisation. Das freie α-Naphthylamin wird durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, wobei für gute Kühlung zu sorgen ist. (Mantellänge des Kühlers mindestens 70 cm.) Das Destillat wird über Kochsalz aufgefangen und durch 2- bis 3maliges Ausschütteln mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit wasserfreiem Natriumsulfat oder Kaliumcarbonat getrocknet.

Bestimmung des α-Naphthylamins: Das α-Naphthylamin kann titrimetrisch durch Diazotierung oder Bromierung und colorimetrisch mit diazotierter Sulfanilsäure bestimmt werden.

Die Bromierungsmethode verläuft wie folgt: Die ätherische Lösung des α-Naphthylamins wird in einem Rundkolben auf dem Wasserbad unter Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 5 ml reinstem Kohlenstofftetrachlorid gelöst. Dann gibt man aus einer Bürette 20 ml 0,2 n Kaliumbromat-bromidlösung (5,568 g $KBrO_3$ und 30 g KBr auf 1000 ml) und säuert mit 10 ml 12%iger Salzsäure an. Man verschließt schnell mit einem Glasstopfen und schüttelt einige Minuten. Nach 1 Std gibt man unter Vermeidung von Bromverlusten 20 ml 10%ige KJ-Lösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,2 n Natriumthiosulfatlösung zurück. 1 Mol α-Naphthylamin verbraucht 5 Atome Brom. 1 ml 0,2 n $KBrO_3$—KBr-Lö-

[1] Arzneimittel-Forsch. 2, 124 (1952).

sung = 0,0057267 g α-Naphthylamin = 0,0080904 g α-Naphthylthioharnstoff. Der ermittelte Wert ist mit dem Korrekturfaktor 1,25 zu multiplizieren, da bei der sauren Spaltung nur etwa 80% des α-Naphthylthioharnstoffs umgesetzt werden.

H. Sperlich.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Eine Schnellmethode zur colorimetrischen Kaliumbestimmung im Blut gibt V. Schmidt[1] an. Die Methode ist eine Kombination der Verfahren von C. J. Gram[2] und P. Jordan[3]; sie benötigt 1 ml Blutserum pro Analyse und 3½ Std bis zum Erhalt des Ergebnisses (reine Arbeitszeit ½ Std). Die Genauigkeit beträgt ± 5%, was für klinische Zwecke ausreicht. Man fällt das Kalium mit Natriumhexanitrokobaltat(III), $Na_3[Co(NO_2)_6]$, und colorimetriert das mit Säure in Freiheit gesetzte Nitrit als Nitrosoindol.

Reagenzien: 1 n*Acetatpuffer* (p_H 6,45): 27,1 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ und 4 ml 1 n HCl in 200 ml Wasser gelöst. — *Fällungsmittel:* Eine 10%ige Lösung von $Na_3[Co(NO_2)_6]$ in der Acetatpufferlösung wird frisch bereitet und filtriert. — *Indol-Lösung:* Eine Lösung von 0,15 g Indol in 10 ml Alkohol wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und in brauner Flasche aufbewahrt. — *Vergleichslösung:* Man löst 0,4 g $NaNO_2$ in 1000 ml Wasser und verdünnt kurz vor Gebrauch 10fach. 1 ml der verdünnten Lösung entspricht dann 0,005 g Kalium.

Durchführung der Analyse: Sofort nach der Entnahme wird das Blut zentrifugiert und das Serum abgetrennt. 1 ml Serum wird in ein Zentrifugenglas pipettiert und 2 ml Fällungsmittel werden tropfenweise zugefügt. Nach dem Durchmischen läßt man 2 Std stehen, fügt 2 ml Wasser zu und zentrifugiert 20 min (5 min bei 1500 U/min, 15 min bei 3000 U/min). Mit einer Glaspipette, deren zur Capillare ausgezogene Spitze einen Winkel von 90° bildet, wird die überstehende Flüssigkeit bis auf ½ ml entfernt. Das Waschen und Zentrifugieren wird 3mal wiederholt. Man entfernt so viel wie möglich von der überstehenden Flüssigkeit, fügt 5 ml 0,1 n Natronlauge zum Rückstand, hängt 15 min in ein siedendes Wasserbad ein und spült dann in einen 200 ml-Meßkolben. Hier versetzt man mit 100 ml Wasser, 4 ml Indollösung, 4 ml 50%iger Schwefelsäure, ergänzt mit Wasser zur Marke und mißt die purpurrote Farbe nach 5 min. Die Methode ist anwendbar bei Kaliumkonzentrationen zwischen 10—30 mg%. — Bei Kaliumkonzentrationen von 6 bis 12 mg% wird nur auf 100 ml aufgefüllt, und es werden nur je 2 ml Reagens und Schwefelsäure verwendet. Bei Konzentrationen zwischen 2 und 6 mg% füllt man auf 50 ml auf und fügt nur je 1 ml der Reagenzien zu.

Die Methode zeigt bei einem Vergleich mit auf flammenphotometrischem Wege erhaltenen Ergebnissen befriedigende Resultate. K. Brodersen.

Für die Bestimmung von Magnesium im Blut schlägt V. E. Elias[4] die Methode von P. J. Elving und E. R. Caley[5] vor, die auf der Fällung des Magnesiums als Oxalat aus stark essigsaurer Lösung beruht. Calcium wird vor der Magnesiumbestimmung entfernt. Natrium, Kalium und Lithium stören die Reaktion nicht. — *Arbeitsvorschrift:* Plasma oder Serum wird mit dem gleichen Vol. Trichloressigsäure enteiweißt. Die Abtrennung der ausgefällten Proteine erfolgt erst nach

[1] Scand. J. clin. Laborat. Investig. **3**, 252 (1951). Munic. Hosp. Kopenhagen.
[2] Thesis, Copenhagen 1932.
[3] Helv. chim. Acta **31**, 1483 (1948).
[4] Laboratio (Granada) **6**, 269 (1951). Univ. Nacional de Tucuman (Argentinien).
[5] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **9**, 558 (1937); vgl. diese Z. **117**, 270 (1939).

20—30 min. Dann werden 6 ml des Filtrates, die 3 ml Serum entsprechen, in einem Zentrifugengläschen (10 ml) mit 1—2 Tropfen einer Methylrotlösung (0,03 g auf 100 ml 50%igem Alkohol) sowie mit 1,3 ml einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung und mit 0,10—0,13 ml konzentrierten Ammoniak versetzt, bis die Farbe eine Rosa-Tönung aufweist (p_H 5). Die letzten Tropfen Ammoniak müssen mit großer Vorsicht zugegeben werden, um die richtige Farbtönung zu erhalten. Man rührt gut mit einem Glasstab um, der mit 1—2 Tropfen Wasser gereinigt wird. Das Gesamtvolumen soll 7,5 ml betragen. Nach 30 min zentrifugiert man 15 min lang bei 3000 U/min. Die überstehende Flüssigkeit wird dekantiert, man erhält ca. 5 ml Flüssigkeit (was 2 ml Serum entspricht) die in ein 15 ml-Zentrifugenglas gegeben wird. Das Glas soll eine Teilung bis zur Höhe von 1 ml tragen und sehr englumig sein. Man dampft nun vorsichtig bis auf das Volumen 1 ml ein, gibt 8,5 ml Eisessig und dann 0,5 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung hinzu und rührt gut durch. Nach 40 minutigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird abgekühlt und erneut bei 4000 U/min 15 min lang zentrifugiert. Der Bodensatz wird 3mal mit 3 ml 85%iger Essigsäure gewaschen und nach jedem Waschen wird erneut zentrifugiert. Man löst dann den Niederschlag in 3 ml 5%iger Schwefelsäure, erwärmt auf 70—80° C und titriert mit 0,005 n $KMnO_4$-Lösung. 1 ml 0,005 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,0608 mg Magnesium. E. Baertich.

Eine genaue Mikrobestimmungsmethode für Arsen in biologischem Material, mit der es möglich ist, Spuren von weniger als 0,1 μg Arsen auf 0,01 μg genau zu erfassen, entwickelten G. R. Kingsley und R. R. Schaffert[1]. Man destilliert das Arsen als Chlorid in einfacher geschlossener Schliffapparatur ohne vorhergehende oxydative Zerstörung des organischen Materials und bestimmt das Arsen im Destillat colorimetrisch in Form des Arsen-Molybdänblaukomplexes.

In einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man 5 ml Serum mit 20 ml Wasser oder 25 ml Urin oder einen entsprechenden wäßrigen Auszug (1:4) von festem Organgewebe, dazu 10 ml konzentrierte Salzsäure und 2 Glasperlen. Man engt unter Vermeidung zu kräftigen Schäumens 15 min in der Wärme ein, ergänzt nach Abkühlen durch Zusatz von 10 ml konzentrierter Salzsäure und Wasser auf das alte Volumen und gibt dann 2 ml 15%ige KJ-Lösung und 0,5 ml 40%ige Zinn(II)-chloridlösung zu. Nach 15 min langem Stehen setzt man auf den Erlenmeyer-Kolben mittels Schliff einen Aufsatz mit 15 mm breiter Grobfrittenscheibe ein. Sie ist, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, mit einem Stückchen Baumwolle bedeckt, das mit 3 Tropfen gesättigter Bleiacetatlösung getränkt ist. Weiterhin setzt man ein nach abwärts führendes Rohr an, das am unteren Ende mit einem Fritten-Gasverteiler endet. Nach Einwurf von 2—3 Grammstückchen Zink in den Erlenmeyer leitet man 1 Std lang das entwickelte Gas in 5 ml 0,001 n Lösung von Jodjodkalium ein, die sich in einer vorgelegten eisgekühlten Photometerküvette befindet. In diese Lösung gibt man nach der Destillation 0,5 ml 1%ige Ammoniummolybdatlösung in 5 n Schwefelsäure und 0,2 ml 0,15%ige Hydrazinsulfatlösung unter gutem Durchmischen und setzt 10 min lang in ein kochendes Wasserbad. Nach Abkühlen mißt man die Absorption in einem Beckman-Photometer bei 865 mμ gegen ein Blindmuster von 25 ml Wasser, das in derselben Weise behandelt wurde. Die Angaben beziehen sich auf Mengen unter 15 μg Arsen; bei größeren Mengen von 15–40 μg nimmt man in die Küvette die doppelte Menge Reagenzien. H. Zellner.

[1] Analyt. Chemistry **23**, 914 (1951). Wadsworth Hospital, Veterans Administration Center, Los Angeles, Calif.